ORSAY
Série A, N°
N° d'ordre :
130

THÈSES

présentées

**A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
A ORSAY**

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Etienne GUYON

1re THÈSE : Etude expérimentale de la supraconductivité sans bande interdite d'alliages en présence de champ magnétique.

2e THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 9 décembre 1965 devant la Commission d'Examen.

M. GUINIER	Président
M. de GENNES	Examinateurs
M. BOK	
M. GOODMAN	

ORSAY
Série A, N°
N° d'ordre :
130

THÈSES

présentées

**A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
A ORSAY**

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Etienne GUYON

1re THÈSE : Etude expérimentale de la supraconductivité sans bande interdite d'alliages en présence de champ magnétique.

2e THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 9 décembre 1965 devant la Commission d'Examen.

M. GUINIER — Président
M. de GENNES, M. BOK, M. GOODMAN — Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

PROFESSEURS

Le Doyen . . . . . M. ZAMANSKY

PRENANT	T Anatomie et histologie comparée
GRASSÉ	T Evolution des êtres organisés
PRÉVOST	T Chimie organique
WYART	T Minéralogie et cristallographie
TEISSIER	T Zoologie
AUGER	T Physique quantique et relativité
MONNIER	T Physiologie générale
PIVETEAU	T Paléontologie
ROCARD	T Physique E.N.S.
CARTAN	T Mathématiques E.N.S.
LAFFITTE	T Chimie générale
N...	T Géométrie supérieure
COULOMB	T Physique du globe
Mlle COUSIN	T Biologie animale S.P.C.N.
CHRÉTIEN	T Chimie minérale
BOCQUET	T Zoologie
KASTLER	T Physique E.N.S.
EPHRUSSI	T Génétique
GAUTHERET	T Biologie végétale C.P.E.M. Recherches physiques
LUCAS R.	T Biologie cellulaire
THOMAS A.	T Physique enseignement
MORAND	T Physique C.P.E.M.
SOLEILLET	T Mécanique expérim. des fluides
FORTIER	T Zoologie
DRACH	T Météor. et dynam. de l'atmosphère
QUENEY	T Météorologie et dynamique de l'atmosphère
GALLIEN	T Embryologie
EICHHORN	T Botanique
DE CUGNAC	T Biologie végétale S.P.C.N.
Mlle CAUCHOIS	T Chimie physique
THELLIER	T Physique du globe
PONCIN	T Mécanique générale
DUBREIL	T Arithm. et théorie des nombres
QUELET	T Chimie organique
CAGNIARD	T Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T Micropaléontologie
JUNG	T Géologie
TRILLAT	T Microscopie et diffraction électron.
WIEMANN	T Chimie organique et structurale
VASSY	T Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T Théorie physique
AMIEL	T Chimie générale
HOCART	T Minéralogie et cristallographie
J.-P. MATHIEU	T Physique optique
COUTEAUX	T Cytologie
CHOQUET	T Théorie des fonctions et topologie
FELDMANN	T Biologie végétale marine
JOST	T Physiologie comparée
FORTET	T Calcul des probabilités et physique mathématiques
SCHWARTZ	T Calcul différentiel et intégral
CHOUARD	T Physiologie végétale
MALAVARD	T Aviation (technique aéronautique)
BRELOT	T Analyse supérieure
NORMANT	T Synthèse organique
BENARD	T Chimie appliquée
DUGUÉ	T Statistique mathématique
SOULAIRAC	T Psychophysiologie
ULRICH	T Physiologie végétale appliquée
KIRRMANN	T Théories chimiques
CHADEFAUD	T Botanique
Mlle LE BRETON	T Physiologie de la nutrition
LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie
DEVILLERS	T Anatomie et histologie comparées
EHRESMANN	T Topologie algébrique
FRANÇON	T Physique S.P.C.N.
GLANGEAUD	T Géogr. physique, géologie dynam.
DODEMENT	T Mathématiques M.G.P.
PISOT	T Technique mathém. de la physique
ROCH	T Géologie
SCHATZMANN	T Astrophysique
TERMIER	T Géologie générale
ZAMANSKY	T Mathématiques générales
LENNUIER	T Physique M.G.P.
ROUTHIER	T Géologie appliquée
Mme TONNELAT	T Physique théorique
DIXMIER	T Mathématiques M.P.C.
SOUCHAY	T Chimie générale
AIGRAIN	T Electrotechnique
BRUSSET	T Chimie systématique
LEVY	T Phys. théor. des hautes énergies
Mme CHAIX	T Chimie biologique
Mme HUREL PY	T Biologie végétale C.P.E.M.
PANNETIER	T Chimie générale I
BRUN	T Mécanique des fluides I
Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agrégation)
Mme LELONG	T Mathématiques II E.N.S.
BELLAIR	T Géologie S.P.C.N.
COTTE	T Physique électricité
DUBOIS J.-E.	T Chimie organique physique
LAMOTTE	T Zoologie E.N.S.
OLMER	T Energétique générale
GAUTHIER	T Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T Chimie physique
BROSSEL	T Physique atomique
BUSER	T Physiologie comparée
CAMUS	T Physiologie végétale
CURIEN	T Minéralogie et cristallographie
POSSOMPES	T Zoologie
PULLMANN	T Chimie quantique
TEILLAC	T Physique nucléaire et radioactivité
VILLE	T Econométrie
WILLEMART	T Chimie C.P.E.M.
FREYMANN	T Recherches physiques
ROLLET	T Chimie minérale
Mlle JOSIEN	T Chimie S.P.C.N.
CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes
GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides
LUCAS G.	T Géologie
ALLARD	T Chimie physique
BERTHELOT	T Physique des partic. fondamentales
BRICARD	T Météorologie
Mme ALBE-FESSARD	T Psycho-physiologie
M. JULIA	T Etude des molécules naturelles complexes
MAGAT	T Physico-chimie des rayonnements
Mlle QUINTIN	T Electrochimie
MONOD	T Chimie du métabolisme
DE POSSEL	T Analyse numérique
CHARLOT	T Chimie analytique
CHATELET	T Chimie C.P.E.M.
MATTLER	T Physique S.P.C.N.
BOUISSIÈRES	T Radiochimie
Mme COUTURE	T Thermodynam. et mécan. physique
FRANC	T Biologie animale C.P.E.M.
SCHNELL	T Botanique tropicale
STOLKOWSKI	T Physiologie générale
ACHER	T Chimie biologique
BAUDOIN	T Biologie animale C.P.E.M.
BEAUMONT	Biologie animale S.P.C.N.
BLAMONT	Géophysique ionosphère
BOUREAU	T Botanique
CURIE D.	Physique M.G.P.
DURAND DELGA	T Géologie
HELLER	T Physiologie végétale
TORTRAT	T Calcul des probabilités
CAILLEUX	T Géologie S.P.C.N.
MAGNAN	Physique électricité
DAUDEL	T Mécanique ondulatoire
Mlle FOURCROY	Biologie végétale S.P.C.N.
Mme CHOQUET-BRUHAT	Mécanique analytique et mécanique céleste
Mlle VEIL	T Physiologie générale
LWOFF	T Microbiologie
SIESTRUNCK	T Mécanique physique et expériment.
CABANNES	T Mécanique générale
CAIRE	T Géographie physique et géologie dynamique
COMOLET	Mécanique des fluides
DELLOUE	T Physique de l'exosphère
HOUILLON	Biologie animale C.P.E.M.
OLIVIER	Anthropologie
SAMUEL	T Mathématiques (E.N.S. Jeun. filles)
THIRY	T Mécanique céleste
ABELES	T Physique S.P.C.N.
AMAT	T Thermodynamique
AUBOIN	T Géologie
Mme BENOIT-GUEUTAL	T Physique nucléaire et radioactivité
BOUGIS	Biologie végétale marine Villefranche-sur-Mer
RIGAUDY	T Chimie S.P.C.N.
COLLONGUES	Chimie C.P.E.M.
DUBERT	Biochimie
NOZIÈRES	Physique générale
CADIOT	Chimie organique
IVANOFF	Océanographie physique
FRANÇOIS	Zoologie
TALBOT	Génie chimique
Mme NOUGARÈDE	Botanique
BRUHAT	T Mathématique M.P.C.
FOURNET	Electricité générale
DEHEUVELS	T Mathématiques propédeutique

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534924_0016

FURON	T Géologie S.P.C.N.
Mme GANS	T Génétique
GENÈVES	Biologie végétale C.P.E.M.
HUPE	T Pétrographie
HOLLANDE	T Biologie générale
LIONS	T Analyse numérique
MAITTE	T Chimie organique
NICOLAS	Géologie appliquée
PANIGEL	Biologie générale
RAVIER	T Pétrographie
MOREL F.	T Physiologie comparée
ROSEAU	T Mécanique théorique des fluides
ROUBINE	Electronique E.S.E.
SILBER	T Chimie C.P.E.M.
UEBERSFELD	T Electronique
YVON	T Théories physiques
HERVÉ	T Mathématiques
Mme PECKER-WIMEL	T Astrophysique
BALKANSKI	Physique M.P.C.
LE CORRE	T Electricité
NATAF	T Physique nucléaire et radioactivité
ECHALIER	Biologie animale C.P.E.M.
BARRAUD	T Physique C.P.E.M.
DARS	Géologie structurale et appliquée
CAMEFORT	T Botanique (agrégation)
VICHNIEWSKY	T Mécanique industrielle
SIGWALT	T Chimie S.P.C.N.
BLAQUIÈRE	Electronique
BARUCH	Physique propédeutique
ARNOUS	T Physique théorique
SLONIMSKI	Génétique
MALLIAVIN	T Mathématiques propédeutique
GAUDEMAR	Chimie propédeutique
BROUSSE	T Mécanique théorique
ROSCH	T Astronomie
GUY	T Physique expérimentale
LAZARD	Mathématiques M.P.C.
MOREL P.	Physique M.P.C.
ARSAC	Programmation
LEFEBVRE	Chimie M.P.C.
BOK	Physique propédeutique
CHAPEVILLE	Biochimie
BENOIT	Physique C.P.E.M.
RIO	Chimie C.P.E.M.
JAUZEIN	Géologie E.N.S.
PRÉVOST G.	Biologie végétale C.P.E.M.
FAVARD P.	Biologie animale C.P.E.M.
Mme CHARNIAUX-COTTON	Evolution des êtres organisés
Mlle FICINI	Chimie C.P.E.M.
LEQUEUX	Astronomie
COHEN TANNOUDJI	Physique atomique
TAVERNIER	Physique C.P.E.M.
DURAND Michel	Biologie animale S.P.C.N.
PASCAUD	Physiologie
Mme PETIT	Biologie animale C.P.E.M.
CAGNAC	Physique agrégation
FALK-VAIRANT	Physique nucléaire
KRASNER	T Mathématiques
BENZECRI	T Statistiques
VINH MAU	Physique M.G.P.
DUQUESNES	Physique C.P.E.M.
SCHUTZENBERGER	Programmation
TRÉMILLON	Chimie M.P.C.
FAYARD	Chimie M.P.C.
BUVET	Chimie C.P.E.M.
AUTHIER	Physique M.P.C.
PICINBONO	T Physique C.P.E.M.
BONNEFILLE	Electrotechnique
Mme PUISEUX DAO	Biologie végétale

Le Secrétaire général : R. POULLAIN.

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY

PROFESSEURS

Le Doyen . . . . . J. BERGERARD

MANGENOT G.	T Biologie végétale
JACQUINOT P.	T Optique
GUINIER A.	T Electricité et physique des solides
GRIVET P.	T Electronique
BLANC-LAPIERRE A.	T Accélérateur linéaire
L'HÉRITIER P.	T Génétique des virus
LEMÉE G.	T Ecologie végétale
MOYSE A.	T Physiologie végétale
DODE M.	T Chimie thermodynamique
DENY J.	T Mathématiques
RIVIÈRE A.	T Géologie générale et sédimentologie
MICHEL A.	T Chimie minérale
MAY R.	T Anatomie comparée
DELANGE H.	T Mathématiques
CHAPELLE J.	T Physique expérimentale
LACOMBE P.	T Métallurgie
BENOIT P.	T Physiologie générale
GUINOCHET J.	T Biologie végétale S.P.C.N.
NERON A.	T Mathématiques
NOZERAN R.	T Botanique approfondie
CASTAING R.	T Thermodynamique
ELLENBERGER F.	T Géologie structurale
LEDERER E.	T Chimie biologique
RIZET J.	T Génétique
LENDER T.	T Biologie animale S.P.C.N.
POITOU G.	T Mathématiques
FRÉON P.	T Chimie organique
TONNELAT	T Biologie physico-chimique
BRUNN Jan	T Géologie historique
JEAN M.	T Physique nucléaire
BERGERARD J.	T Zoologie
ROGER J.	T Paléontologie
LEFORT M.	T Chimie nucléaire
LAGARRIGUE A.	T Physique des hautes énergies
JULLIEN J.	T Chimie structurale organique
ARNULF A.	T Optique
ROUAULT M.	T Diffraction électronique
MARÉCHAL A.	T Optique théorique et appliquée
MAZET R.	T Mécanique générale
DAVID Serge	T Chimie agrégation
GUÉRIN H.	T Chimie des gaz et des combust.
LESIEUR L.	T Mathématiques M.P.C. et algèbre
KOURGANOFF	T Astronomie
ARNOULT P.	T Physique électronique
KAHANE J.-P.	T Mathématiques
BROCHARD J.	T Physique propédeutique
Mme ROIZEN	T Physique C.P.E.M.
BERTEIN F.	T Electronique
MALGRANGE B.	T Mathématiques
CORABŒUF E.	T Physiologie animale
FRIEDEL J.	T Physique des solides
CHEVAUGEON J.	T Cryptogamie
MEYER P.	T Physique théorique et atomique
LEHMANN P.	T Accélérateur linéaire
CHABBAL R.	T Physique propédeutique
DELCROIX J.-M.	T Physique des plasmas
CERF J.	T Mathématiques
D'ESPAGNAT B.	T Physique théorique
SCHAEFFER P.	T Microbiologie
DE GENNES P.	T Physique des solides
Mme MARTY N.	Physique propédeutique
GOURDIN M.	Physique théorique
PEREZ-Y-JORBA	Physique propédeutique
GORENFLOT E.	Biologie végétale S.P.C.N.
RIOU M.	Physique nucléaire
BROUSSE R.	Géologie S.P.C.N.
LIORET C.	Physiologie végétale
CLAUSER H.	Chimie biologique
JANCOVICI B.	Physique atomique
LURCAT J.	Physique propédeutique
LE BERRE J.	Entomologie
LAVOREL J.	Biophysique
PERIO P.	Physique propédeutique
FETIZON M.	Stéréochimie
CHEMLA M.	Chimie des isotopes
MAZIÈRES C.	Chimie S.P.C.N.
VILKAS M.	Chimie C.P.E.M.
BLANDIN A.	Physique des solides
BRUN G.	Génétique
MERCOUROFF	Physique agrégation
ANDRÉ J.	Microscopie électronique
CHEVALLIER F.	Physiologie animale
Mlle MARCOU	Biologie cellulaire C.P.E.M.
BOURDU R.	Physiologie végétale
BERKALOFF A.	Biologie animale C.P.E.M.
Mlle LEFORT M.	Biologie cellulaire C.P.E.M.
Mme LAMBERT	Physique C.P.E.M.
BIZOT J.-C.	Physique M.P.C.
GUIRAUD J.-P.	Mécanique
LABOUESSE B.	Chimie S.P.C.N.

Reprinted from
ADVANCES IN PHYSICS (PHILOSOPHICAL MAGAZINE SUPPLEMENT)
Vol. 15, No. 59, p. 417, July 1965

Supraconductivité sans Bande Interdite d'Alliages 'Sales' en Champ Magnétique

Par ETIENNE GUYON

Service de Physique des Solides, Faculté des Sciences d'Orsay, Orsay (S. et O.), France†

RÉSUMÉ

On discute la supraconductivité sans bande interdite (SSBI) étudiée directement par des expériences d'effet tunnel sur des alliages supraconducteurs ' sales ' en champ élevé. L'existence d'un potentiel de paires $\Delta(\mathbf{r})$ non nul n'entraîne pas nécessairement, en effet, l'existence d'une bande interdite dans le spectre des excitations. Une première situation de SSBI avait été prévue dans le cas d'alliages à impuretés magnétiques. Ces diverses situations sont caractérisées par l'existence d'une interaction magnétique qui agit avec des forces opposées sur les électrons d'une paire de Cooper. Dans le cas limite où Δ est petit, cette supraconductivité prend une forme simple décrite par de Gennes. Nous en donnons une description théorique. Les résultats principaux obtenus pour la densité d'états sont:

(1) la forme de la densité d'états $N(E)/N_0$ ne dépend que d'une énergie $\hbar/\tau$ (liée à l'interaction antisymétrique) fonction universelle de la température;

(2) la valeur de $N(E)/N_0$ en un point $\mathbf{r}$ est proportionnelle à $\Delta(\mathbf{r})$ qui contrôle l'amplitude des effets résiduels au voisinage du champ critique supérieur $H_{\max}$ ($\Delta \to 0$ pour $H \to H_{\max}$).

Nos expériences nous ont permis de vérifier ces divers points:

(1) Dans un domaine de champ de l'ordre de 30 % inférieur à $H_{\max}$, on a une SSBI en très bon accord avec la forme théorique: il n'est pas possible de décrire ce comportement en champ à l'aide d'un modèle de bande interdite fonction du champ appliqué. Il est donc nécessaire alors de reconsidérer l'ensemble des propriétés supraconductrices.

(2) L'amplitude de la déviation entre la caractéristique tunnel et celle à l'état normal permet de mesurer la moyenne de $\Delta(\mathbf{r})$ sur la jonction dans le cas d'un champ perpendiculaire ou parallèle à la surface de la jonction où l'on décrit soit des lignes de vortex, soit des effets de supraconductivité de surface. Les résultats obtenus sont en assez bon accord avec d'autres mesures fondées sur l'aimantation macroscopique.

ABSTRACT

Gapless superconductivity (SSBI) is studied here by tunnelling experiments on ' dirty ' superconducting alloys in high magnetic field. The existence of a pair potential $\Delta(\mathbf{r}) \neq 0$ does not imply necessarily that of an energy gap in the excitation spectrum. A situation of SSBI was first expected in the case of superconductors containing magnetic impurities. Both examples are characterized by an anti-symmetric magnetic interaction which acts with opposite signs on the electrons of a Cooper pair. In the limiting case where Δ is small, this superconductivity takes a simple form predicted by de Gennes. We give a theoretical description of it. The main results are :

(1) the density of states $N(E)/N_0$ only depends on an energy $\hbar/\tau$ (related to the antisymmetric interaction) which is a universal function of the temperature;

† Adresse actuelle : Department of Physics, University of California, Los Angeles, California.

(2) $N(E)/N_0$, at a point $\mathbf{r}$, is proportional to $\Delta(\mathbf{r})$, which controls the amplitude of residual effects near the upper critical field, H_{max} ($\Delta \to 0$ for $H \to H_{max}$).

Our experiments confirm these predictions:

(1) In a field range extending down to $0{\cdot}7\, H_{max}$ we observe an SSBI in excellent agreement with the theoretical form: it is not possible to describe the field behaviour with an effective gap model (the gap Δ being a function of the field).

(2) The amplitude of the deviation between the superconducting and normal characteristics gives a measurement of the average of $\Delta(\mathbf{r})$ on the junction surface, in the case of a field perpendicular or parallel to it where one has either vortex lines or surface superconductivity effects. Results are in good agreement with other measurements based on macroscopic magnetization.

Finally this determination of the excitations by tunnelling may help us to interpret many other properties of second-kind superconducting materials in a magnetic field (specific heat, dissipative effects).

TABLE DES MATIERES

PAGE

Introduction. 419

§ 1. Rappel de Notions Fondamentales sur la Supraconductivité. 424
1.1. Equations de Ginzburg–Landau. 424
1.2. Théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer. 427
1.2.1. Nature de l'état condensé. 428
1.2.2. Nature des excitations électroniques. 428
1.2.3. Effet tunnel N/I/S. 429
1.3. Paramètre d'Ordre et Potentiel de Paires. 430

§ 2. Propriétés des Supraconducteurs ' Sales ' en Champ Élevé. 431
2.1. Etude du Potentiel de Paires au Voisinage de T_c. 431
2.1.1. Champ de nucléation. 431
2.1.2. Comportement pour H peu inférieur à H_{max}. 434
2.2. Extension de ces Calculs à Toutes Températures. 435
2.2.1. Equations de GL généralisées. 435
2.2.2. Normalisation du potentiel de paires. 438
2.3. Supraconductivité Sans Bande Interdite. 439
2.3.1. Etude des excitations électroniques. 440
2.3.2. Divers types de SSBI. 441
2.3.3. Forme de la densité d'états de ' supraconductivité ergodique markoffienne '. 447
2.3.4. Calcul des caractéristiques tunnel en SEM. 449

§ 3. Techniques Expérimentales. 452
3.1. Films Minces Évaporés. 452
3.1.1. Obtention des films. 452
3.1.2. Mesures de contrôle. 453
3.1.3. Propriétés générales des films d'alliage. 454
3.2. Réalisation et Propriétés de la Barrière Isolante. 455
3.2.1. Méthodes de préparation. 455
3.2.2. Propriétés générales de la couche isolante. 457
3.3. Mesures. 461
3.3.1. Tracé des caractéristiques tunnel. 461
3.3.2. Cryogénie. 462
3.3.3. Champ magnétique. 462

§ 4. Résultats et Discussion. 462
4.1. Caractéristiques Fondamentales. 462
4.1.1. Conductivité à l'état normal. 462
4.1.2. Températures critiques. 463
4.1.3. Champs critiques. 465
4.1.4. Paramètre de GL. 467
4.2. Expériences d'Effet Tunnel en Champ Magnétique Élevé. 468
4.2.1. Forme de la caractéristique tunnel dans le domaine sous-critique. 468
4.2.2. Influence du champ sur l'amplitude des déviations par rapport à l'état normal. 472
4.3. Expériences Complémentaires. 479
4.3.1. Effet tunnel pour des champs très inférieurs à H_{max}. 479
4.3.2. Films ' minces '. 480
4.3.3. Résultats sur les alliages **Pb** Bi. 482
4.4. Conclusions. 483

Remerciements. 484

Appendice I. Calcul du Potentiel de Paires à la Surface d'un Film Épais en Champ Parallèle. 484

Appendice II. Calcul du Potentiel de Paires pour un Film ' Mince ' en Champ Parallèle. 487

Bibliographie 488

Introduction

Nous avons appliqué les techniques d'effet tunnel à l'étude de la densité d'états d'alliages supraconducteurs en présence de champs magnétiques.

Une particule quantique peut franchir une barrière de potentiel, si cette barrière n'est pas trop élevée et si la particule n'est pas trop lourde. *Cet effet tunnel*, introduit dès 1928 (Oppenheimer 1928) a été utilisé successivement pour l'étude de l'émission de champ des électrons à partir de la surface des métaux (Fowler et Nordheim 1929), de la radioactivité α (Condon 1929), du phénomène d'avalanche dans les diélectriques (Jones et Zener 1934). Frenkel en 1930 l'a aussi appliqué à l'étude de la conduction entre deux métaux A et B séparés par une mince couche isolante, d'épaisseur d_I ($=5$ à 50 Å). C'est sous cette dernière forme que nous l'avons utilisé; nous allons en estimer l'*ordre de grandeur*.

Nous avons donné une représentation schématique de ce phénomène sur le diagramme en énergie, à $T=0$, fig. I.1 (les métaux normaux A et B sont identiques). $\Phi(x)$ est la hauteur de la ' barrière isolante ' ($\Phi=1{,}6$ ev pour Al_2O_3). A l'équilibre, les niveaux de Fermi de A et B s'égalisent. La probabilité de transfert d'un électron à travers la jonction est donnée par $\theta=\exp(-2|k_x|d_I)$. k_x est la composante du vecteur d'onde perpendiculaire à la surface de la jonction, $\hbar k_x=\sqrt{[2m(\Phi-E_x)]}$ (E_x est l'énergie associée à k_x). En pratique nous ne nous intéressons qu'à un domaine d'énergie voisin du niveau de Fermi ($E_x=0$). Pour une jonction d'alumine d'épaisseur $d_I=20$ Å, $\theta\sim\exp[-2/\hbar\sqrt{(2m\Phi)}]\,d_I=10^{-11}$.

Portons B à un potentiel V positif ($V\ll\Phi/e$) par rapport à A. Son niveau de Fermi est abaissé de $-eV$ (fig. I.2). Un courant électronique global, dû

aux électrons en excès dans la région hachurée de A ($N(0)\,eV$ par unité de volume)†, passe de A vers B. Un électron de vitesse v_F ($\sim 10^8$ cm/sec) se dirigeant vers la jonction a une probabilité θ de la traverser. La densité de courant résultante $J/e \sim N(0)\ eV\ v_F\theta$. Pour une tension appliquée $V = 1$ mv on obtient ainsi $J = 10^{-3}$ Å. Cet effet *dissipatif* est donc facilement mesurable.

Fig. I.1

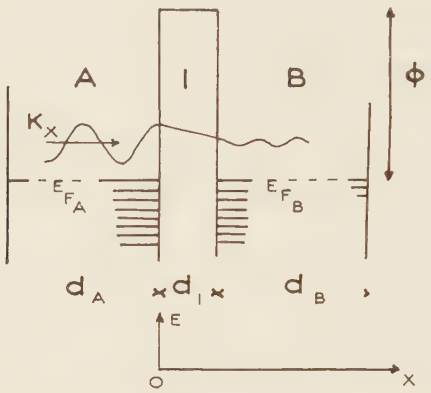


Diagramme en énergie pour une jonction entre deux métaux A et B identiques. L'onde associée à la particule (vecteur d'onde k_x) peut se propager dans l'isolant I (comme une onde EM dans un guide d'onde en dessous de la fréquence de coupure). La hauteur de la barrière isolante $\phi_0 = 1{,}8$ ev pour Al_2O_3.

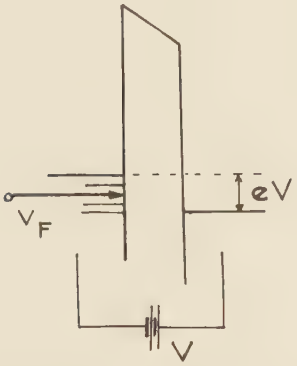
Les premières expériences de Holm et Meissner en 1932 étaient faites sur des fils d'or appliqués l'un sur l'autre, la couche isolante étant constituée par les gaz adsorbés sur les surfaces (cette technique est d'ailleurs de nouveau utilisée (Zimmerman et Silver 1964)).

Récemment Giaever (1960, 1961) a réalisé des jonctions tunnel en utilisant des films d'aluminium évaporés en croix et séparés par la couche d'oxyde du premier film (voir fig. I.3). Il est possible, en utilisant les quatre demi-films comme sondes de potentiel et de courant, de mesurer la caractéristique courant tension, $I(V)$, de la jonction obtenue à l'intersection des films. C'est avec cette géométrie que nos expériences ont été faites. Le film supérieur d'Al (B) y est remplacé par le supraconducteur dont nous voulons étudier les propriétés. Dans toutes nos expériences le film inférieur d'Al(A) est à l'état normal. Comme dans le cas des deux métaux normaux le transfert d'électrons à travers la barrière est alors un phénomène dissipatif‡.

† $N(0)$ est la densité d'états dans un métal normal que nous supposerons constante et égale à sa valeur au niveau de Ferni.

‡ Dans le cas d'une jonction mince réalisée entre deux supraconducteurs, il existe un effet non dissipatif, effet Josephson (1962), dont nous ne parlerons pas dans cette étude.

Fig. I.2



Effet d'une tension appliquée V faible devant ϕ_0/e.

Deux classes de propriétés affectent la conductance $I(V)$ d'une telle jonction :

(1) Le spectre des excitations électroniques des métaux. C'est ce spectre qui nous intéresse. Il conditionne la forme de la courbe $I(V)$.

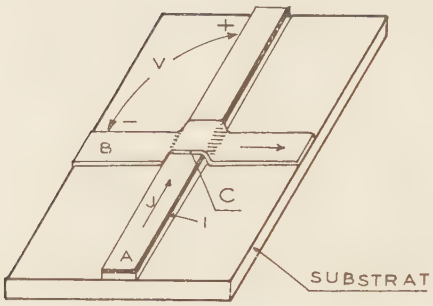
(2) Les propriétés de la couche isolante : son épaisseur, la nature des couches limites au contact des deux métaux ainsi que la position des bandes d'énergie. Ces données sont mal connues et mal contrôlées. Heureusement nous verrons qu'elles jouent peu dans l'interprétation de nos expériences et nous ne discuterons pas ces propriétés. (Pour une étude très complète de l'effet tunnel, voir Taylor (1963).)

Revenons donc à la première classe de propriétés : La forme de la courbe $I(V)$ d'une jonction tunnel entre un métal normal N et un supraconducteur S ($N/I/S$) est liée à la densité d'états de ce dernier métal. Ce résultat, extrêmement intéressant, est apparu pour la première fois dans les expériences de Giaever (1960, 1961) faites sur des jonctions $Al/Al_2O_3/Pb$, expériences comparables à celles d'Esaki (1958) d'effet tunnel sur des jonctions p–n dégénérées. Giaever a ainsi établi l'existence d'une *bande interdite* dans la densité d'états de métaux supraconducteurs en l'absence de champ magnétique et en a mesuré la largeur $2\Delta_0$: à suffisamment basse température, aucun courant ne passe à travers une telle jonction tant que le potentiel V reste inférieur à Δ_0/e.

Ces mesures étaient en excellent accord avec d'autres déterminations de Δ_0 moins simples (absorption d'ondes électromagnétiques) ou moins directes (chaleur spécifique, conductivité thermique, relaxation nucléaire, atténuation ultrasonore).

Le principal succès de la théorie microscopique de Bardeen *et al.* (1957) (BCS) a été de prévoir cette bande interdite. Leur calcul était valable pour des matériaux purs en l'absence de champ magnétique.

Fig. I.3



Jonction tunnel. Le film supérieur B est le supraconducteur étudié. I est la couche d'oxyde formée sur le film d'Al, A. Le sens de J et V correspond à une résistance ' positive' .

La bande interdite subsiste sans modifications importantes si on étudie un alliage supraconducteur avec des impuretés non magnétiques, au lieu d'un matériau pur (Anderson 1959).

Toutefois dans certains cas plus compliqués on peut avoir une *supraconductivité sans bande interdite* :

(1) Le premier exemple prévu théoriquement par Abrikosov et Gorkov (1961) (AG.) concerne les supraconducteurs en présence d'impuretés magnétiques. La forme de la densité d'états d'un tel supraconducteur a été calculée par Skalski *et al.* (1964) à partir du modèle de AG. : à $T=0$ lorsque la concentration en impuretés croît à partir de 0, la bande interdite de l'alliage décroît ; pour une concentration $c > 0{,}91\, c_{cr}$ elle devient strictement nulle. La température critique T_c de tels alliages est une fonction rapidement décroissante de c et elle s'annule pour une concentration critique c_{cr} faible $\sim 1\%$.

Les expériences d'effet tunnel de Reif et Woolf (1964) sur des alliages magnétiques (**In** Mn, **Pb** Gd) ont montré cette diminution de la bande interdite et permis de prévoir une supraconductivité sans bande interdite limite : SEM†. Néanmoins ces expériences se heurtaient à de nombreuses difficultés d'interprétation et de réalisation :

Le modèle d'AG décrivait une interaction d'échange entre un électron de conduction et un atome d'impureté isolé. Il négligeait l'interaction entre les impuretés (pour $c=c_{cr}$, 2 atomes d'impuretés proches sont séparés seulement par 4 atomes environ). Il faudrait tenir compte de la

† Nous noterons SSBI la supraconductivité sans bande interdite. Dans certains cas limites cette SSBI a une forme particulière, décrite dans cette étude, que nous appellerons SEM (supraconductivité ergodique markoffienne. La signification de ce terme apparaîtra dans le § 2).

précession des spins d'impureté dans leur champ d'échange mutuel: ceci complique l'interprétation de ces résultats.

Les alliages préparés par Woolf étaient obtenus par évaporation simultanée des deux constituants sur un support refroidi à 4,2°K. Il n'est pas impossible que l'on ait des amas de concentrations différentes et que la densité d'états observée soit due en partie à des effets de proximité: ceci est suggéré par les expériences de cet auteur qui obtient des résultats semblables par évaporations successives ou simultanées des deux métaux.

Enfin la SSBI est, dans ces expériences, une situation limite difficilement observable. Dans les expériences d'effet tunnel sur **Pb** Gd (Woolf 1964), qui sont en bon accord avec les calculs de densité d'états de Skalski *et al.* la réduction la plus importante de la bande interdite qui ait été observée correspond à $\Delta_0/4$ (Δ_0 est la valeur de la bande interdite pour $c=0$).

(2) On rencontre aussi la SSBI pour de nombreux systèmes supraconducteurs soumis à des champs magnétiques élevés.

(*a*) Films minces ($d<500$ Å) de métaux purs en champ fort parallèle. Mais les films évaporés habituellement sont très inhomogènes et les expériences d'interprétation difficile.

(*b*) Par contre, les expériences d'effet tunnel sur des films d'alliages épais de deuxième espèce, où le champ pénètre facilement, permettent d'étudier commodément la SEM. Elles nous ont permis de préciser certaines propriétés des supraconducteurs de 2ème espèce en champ élevé. Elles ont montré en particulier qu'il n'est pas possible de décrire la densité d'états sous champ par une forme BCS où la bande interdite Δ_0 deviendrait une fonction du champ Δ_0 (H). Ce résultat est important pour la discussion d'autres expériences sur les mêmes matériaux dans l'état mixte: chaleur spécifique (Maki 1965), conductivité thermique (Caroli et Cyrot 1965), atténuation ultrasonore, relaxation nucléaire.

Nous rappellerons dans une première partie de ce travail quelques notions fondamentales de supraconductivité utilisées dans cette étude: (A) existence d'un paramètre d'ordre caractéristique de l'état supraconducteur qui peut dans certains cas être décrit par les équations phénoménologiques de Ginzburg–Landau. (B) description de cet état et des états excités dans le modèle BCS. Nous présentons, dans ce cas, les résultats d'effet tunnel entre un métal normal et un supraconducteur en champ nul. (C) Relation entre les résultats de la théorie microscopique et ceux de GL.

Nous décrivons théoriquement dans le § 2, les propriétés des alliages supraconducteurs 'sales' en champ élevé. En § 2.1, nous donnons les valeurs du champ critique $H_{\max}$ et de l'amplitude de Δ (pour diverses géométries) valables dans les conditions de GL. Nous montrons en § 2.2 que les équations de GL peuvent être étendues à toutes températures tant que l'on reste au voisinage de $H_{\max}$. Les résultats de $H_{\max}$ et $|\Delta|$ peuvent être ainsi généralisés. Nous montrons en § 2.3 l'origine physique de la 'supraconductivité ergodique markoffienne' (SEM) et donnons la densité d'états pour cette situation. Nous utilisons ce résultat pour le calcul de la conductance d'une jonction entre un métal normal et un supraconducteur (SEM).

Nous décrivons en § 3 nos techniques expérimentales : préparation et propriétés générales des films minces et des jonctions que nous avons utilisés ; mesures.

Enfin nous présentons et discutons, en § 4, les résultats de nos expériences d'effet tunnel, en utilisant les résultats théoriques de § 2.

§ 1. Rappel de Notions Fondamentales sur la Supraconductivité

Nous donnons d'abord § 1.1 un ensemble de résultats—que nous utiliserons ultérieurement—établis dans le cadre de la théorie de Ginzburg–Landau. Nous décrirons ensuite § 1.2 la nature de l'état condensé et les états excités tels qu'ils ont été définis dans la théorie microscopique de BCS. Nous donnerons des résultats intéressant l'effet tunnel entre un métal normal et un supraconducteur BCS—que nous étendrons dans la § 2 à des cas plus complexes. Nous montrerons enfin § 1.3 brièvement la connexion entre les résultats de la théorie microscopique et ceux de la théorie phénoménologique de Ginzburg–Landau (GL).

1.1. *Equations de Ginzburg–Landau*

L'état supraconducteur (qui existe à des températures T inférieures à une température critique T_c) est un cas d'*ordre à grande distance* (analogue à un ferromagnétique en-dessous de son point de Curie ou à un solide en-dessous de sa température de fusion).

On décrit cet état à l'aide d'un *parametre d'ordre* $\psi(\mathbf{r}, T)$ *complexe*. A l'époque où GL construisirent leur théorie phénoménologique, la signification physique de ψ était très obscure. Actuellement, on peut dire que $|\psi|$ est l'amplitude de probabilité pour trouver des paires condensées, ou paires de Cooper (voir § 1.2), au point $\mathbf{r}$.

Comme dans le cas des matériaux magnétiques au voisinage de leur transition, GL ont donné un développement limité de l'énergie libre par unité de volume, F_s, d'un supraconducteur près de T_c, en puissance de ψ. Pour $T \to T_c$, la transition supraconducteur → normal est du deuxième ordre et l'amplitude de probabilité $|\psi|$ tend continûment vers zéro. Nous écrirons directement ce développement sous sa forme générale en présence de champ magnétique $\mathbf{H} = \mathbf{rot}\,\mathbf{A}$ et de variations spatiales de ψ. Pour un cristal cubique :

$$\Delta F = F_s - F_n = \alpha(T)\,|\psi|^2 + \frac{\beta(T)}{2}\,|\psi|^4 + \frac{1}{2m}\left|\left(-i\hbar\nabla - \frac{2e\mathbf{A}}{c}\right)\psi\right|^2 + \frac{H^2}{8\pi}. \quad . \; . \; . \quad (1.1)$$

ΔF est l'énergie gagnée par l'existence de l'état condensé. $H^2/8\pi$ est le terme d'énergie en volume dû à H. Le choix du coefficient $1/2m$ devant le terme (gradient)^2, où m est la masse de l'électron, est purement conventionnel (il fixe la normalisation de ψ).

En minimisant cette équation par rapport à ψ et A, on obtient les équations d'équilibre, dites de GL:

$$\alpha(T)\psi+\beta(T)\,|\psi|^2\psi+\frac{1}{2m}\left(-i\hbar\nabla-\frac{2e\mathbf{A}}{c}\right)^2\psi=0, \quad . \quad . \quad (1.2)$$

$$\mathbf{j}=\frac{e}{m}\left[\psi^{\times}\left(-i\hbar\nabla-\frac{2e\mathbf{A}}{c}\right)\psi+\text{c.c.}\right], \quad . \quad . \quad . \quad (1.3)$$

auxquelles il faut ajouter la condition aux limites en présence d'une surface libre de vecteur normal $\mathbf{n}$:

$$\left(-i\hbar\nabla-\frac{2e\mathbf{A}}{c}\right)_n\psi=0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1.4)$$

Cette condition est aussi valable en présence d'un isolant (de Gennes 1964 b)†.

En l'absence de courant et de champ, l'éqn. (1.2) prise à une dimension s'écrit:

$$f-f^3+\xi(T)^2\frac{d^2f}{dx^2}=0, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1.5)$$

$$f=\frac{\psi}{\psi_0}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1.6)$$

où ψ_0 est la solution particulière de l'éqn. (1.5):

$$|\psi_0|^2=-\frac{\alpha}{\beta}=\text{constante}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1.7)$$

$$\xi^2(T)=\frac{\hbar^2}{2m\,|\alpha|}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1.8)$$

$\xi(T)$ est la longueur de cohérence. Elle est liée à la présence du terme ∇ dans ΔF qui interdit des variations spatiales trop rapides de ψ. C'est elle qui définit la portée de l'état condensé.

Si l'on applique un champ H, parallèle à la surface libre d'un supraconducteur qui occupe le demi-espace $z>0$, suffisamment faible pour ne pas modifier la valeur d'équilibre $\psi=\psi_0$, (1.3) s'écrit:

$$\mathbf{j}=-\frac{4e^2}{mc}\,|\psi_0|^2\,\mathbf{A}.$$

Les supercourants $\mathbf{j}$ donnent la réponse diamagnétique du supraconducteur en présence d'un champ faible.

† Cette propriété nous permettra d'utiliser les résultats obtenus pour un interface supraconducteur-vide à la surface des jonctions tunnel supraconducteur-isolant.

L'équation précédente a la forme initialement prévue par London. Elle permet d'expliquer l'effet Meissner (exclusion du champ magnétique) et conduit à une ' épaisseur de pénétration ' :

$$\lambda(T) = \left[\frac{mc^2}{16\pi e^2 |\psi_0|^2}\right]^{1/2} . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1.9)$$

Au voisinage de T_c, $\lambda(T)$ et $\xi(T)$ deviennent infinis ($\psi_0 \to 0$), mais leur rapport κ reste fini :

$$\lim_{T \to T_c} \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} = \kappa = \frac{mc}{e\hbar}\left[\frac{\beta(T_c)}{8\pi}\right]^{1/2} . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1.10)$$

Le paramètre κ, paramètre de GL, détermine en particulier l'énergie de paroi entre des domaines normaux et supraconducteurs.

Pour $\kappa < 1/\sqrt{2}$† l'énergie de surface est positive et le supraconducteur exclut le champ jusqu'à une valeur de champ $H = H_c$ (champ critique thermodynamique) déterminée en égalant l'énergie de condensation en l'absence de champ (pour $\psi = \psi_0$) à $H_c^2/8\pi$:

$$\frac{H_c^2}{8\pi} = -\frac{\alpha^2}{2\beta} . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1.11)$$

D'où, en utilisant (1.7, 8, 9) :

$$H_c = \frac{\phi_0}{2\pi\sqrt{2}\lambda(T)\xi(T)} ; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1.12)$$

$\phi_0 = ch/2e = 2 \times 10^{-7}$ G × cm^2.

La condition $\kappa < 1/\sqrt{2}$ définit les supraconducteurs de ' première espèce '. On trouve dans cette classe presque tous les supraconducteurs purs.

Pour $\kappa > 1/\sqrt{2}$ le supraconducteur est dit de ' deuxième espèce '. Au-dessus d'une certaine valeur de champ H_{c1} (champ de première pénétration), la création de nombreuses parois normal-supraconducteur devient favorable : le champ pénètre sous forme de ' lignes de tourbillons '. A une valeur plus élevée du champ H_{c2}, cet état tourbillonnaire devient instable vis-à-vis de l'état normal et l'on observe une transition du second ordre vers ce dernier état.

Nous nous limiterons dans ce qui suit au cas particulièrement simple et important des supraconducteurs ' sales ' : ce sont des matériaux où le libre parcours moyen résiduel l est faible. On a $l \ll \xi_0$ où ξ_0 est la longueur de cohérence du matériau pur $(0{,}18\,(\hbar v_F)/k_B T_c$, où v_F est la vitesse des électrons au niveau de Fermi (Bardeen *et al.* 1957)).

Dans cette limite, la théorie microscopique prévoit (Caroli *et al.* 1963) :

$$\xi(T) = 0{,}85\left(\xi_0 l \frac{T_c}{T_c - T}\right)^{1/2} , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1.13)$$

$$\lambda(T) = 0{,}64\,\lambda_0\left(\frac{\xi_0}{l}\frac{T_c}{T_c - T}\right)^{1/2} . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1.14)$$

† Cette valeur limite apparaîtra en § 2.1.

L'introduction d'impuretés *diminue* ξ *et augmente* λ. Elle tend à faire passer le supraconducteur à l'état de deuxième espèce.

Revenons à la forme des équations de GL ; ce sont des relations locales. Par exemple, en un point $\mathbf{r}$, $\mathbf{j}(\mathbf{r}) \propto \mathbf{A}(\mathbf{r})$. Elles ne sont valables que tant que la distance caractéristique de variation de H, $\lambda(T)$, est grande devant la taille du 'noyau' de la relation entre $\mathbf{j}$ et $\mathbf{A}$. Dans le cas 'sale', Pippard (1953) a suggéré que cette taille se réduisait à l (ceci est confirmé par la théorie microscopique). La limite locale sera donc bonne tant que $\lambda(T) \gg l$, ce qui sera vérifié dans un large domaine de température pour les alliages 'sales' que nous utilisons.

Nous donnons un exemple où de telles données théoriques sont en bon accord avec les valeurs mesurées par notre groupe (Burger *et al.* 1965 a) :

alliage **Sn** In 6%† : $l = 230$ Å ; $\xi_0 = 2300$ Å ; $\lambda_0 = 350$ Å.

$$\xi(T) = 610\,(1-t)^{-1/2} \text{ Å}$$

$$\lambda(T) = 680\,(1-t)^{-1/2} \text{ Å} \qquad \text{où } t = T/T_c$$

$$\kappa = 1{,}11.$$

Nous avons bien un alliage 'sale' et la propriété de localité est vérifiée près de T_c.

Typiquement, l'utilisation des équations de GL (qui supposent de plus ψ petit) est bonne dans un domaine de température $0{,}7 < t < 1$. Nous pourrons nous affranchir de cette limitation (§ 2.2) à condition de conserver ψ petit, ce qui sera réalisé à toute température au voisinage du champ critique supérieur.

Films 'minces' et 'épais' : L'échelle des longueurs, dans l'équation de GL simplifiée (1.5), est donnée par $\xi(T)$. Nous avons donc une référence d'épaisseur : un film 'épais' ($d \gg \xi(T)$) pourra être comparé à un matériau massif en présence de surfaces limites (voir § 2.1.2). Dans un film 'mince' ($d \ll \xi(T)$) le paramètre d'ordre ne pourra pas beaucoup varier dans l'épaisseur, ceci afin d'éviter une contribution importante de ∇ dans ΔF.

Ces définitions sont fonction de la température T : suffisamment près de T_c, $\xi(T) \to \infty$ et tous les films auront un comportement mince. Nous avons utilisé très largement, par ailleurs (Burger *et al.* 1965 a, b), cette remarque dans l'étude de films en présence de champs magnétiques.

1.2. *Theorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer*

La description que nous venons de faire ne nous a donné ni demandé aucun renseignement sur le mécanisme qui permet d'obtenir l'état condensé. Dans le cadre de la théorie BCS (supraconducteurs purs en l'absence de champ), nous allons rappeler la nature de l'état condensé (§ 1.2.1) et des excitations électroniques (§ 1.2.2). Nous donnerons enfin les résultats

† **Sn** est le solvant de l'alliage binaire. Nous indiquerons les concentratinso en % atomiques.

obtenus dans l'étude de l'effet tunnel sur un supraconducteur en champ nul (§ 1.2.3).

1.2.1. *Nature de l'état condensé*

(*a*) On peut obtenir une interaction entre électrons (interaction coulombienne + effet indirect des phonons) attractive (définie par un potentiel V) tant que les électrons restent dans une couche d'épaisseur $2\hbar\omega_D$ située autour du niveau de Fermi ($\hbar\omega_D$ est l'énergie moyenne des phonons dans le métal). La théorie de BCS suppose, pour simplifier, V constant dans le domaine attractif.

(*b*) Ceci donne naissance à un état condensé et à une corrélation à longue distance. Cet état est constitué par des paires d'électrons, ou paires de Cooper, dans des états de moment $\mathbf{k}_\uparrow$ et $-\mathbf{k}_\downarrow$ †.

1.2.2. *Nature des excitations électroniques*

On peut créer une même excitation de vecteur d'onde $\mathbf{k}_\uparrow$ en rajoutant un électron en $\mathbf{k}_\uparrow$ si l'état de paire $(\mathbf{k}_\uparrow, -\mathbf{k}_\downarrow)$ est disponible, ou un trou en $-\mathbf{k}_\downarrow$ si cet état est occupé (dans ce dernier cas, il faut rajouter une paire à l'état condensé). En réalité, les 'bonnes' excitations sont un mélange de ces deux possibilités. Elles ont été décrites par Bogoliubov (1958) et Valatin (1958). Dans la notation de la seconde quantification, l'opérateur $\gamma_{\mathbf{k}\uparrow}{}^+$ (1958) qui crée une excitation, a la forme

$$\gamma_{\mathbf{k}\uparrow}{}^+ = u_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\uparrow}{}^+ - v_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}\downarrow} ; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1.15)$$

$u_{\mathbf{k}}$ est 'l'amplitude d'électron' pour la création d'une excitation de caractère électron (créée par $a_{\mathbf{k}\uparrow}{}^+$), $v_{\mathbf{k}}$ 'l'amplitude de trou' pour la destruction d'un électron ($a_{-\mathbf{k}\downarrow}$) avec

$$u_{\mathbf{k}}{}^2 + v_{\mathbf{k}}{}^2 = 1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1.16)$$

(u et v sont les coefficients d'une transformation unitaire).

On obtient ainsi des états excités orthogonaux à l'état de base. Dans l'approximation BCS ces excitations sont indépendantes.

L'hamiltonien $\mathscr{H}$ d'un tel système est :

$$\mathscr{H} = E_0 + \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}}{}^+ \gamma_{\mathbf{k}} ; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1.17)$$

E_0 est l'énergie de l'état fondamental de $\mathscr{H}$.

L'énergie des états excités est donnée dans la théorie de BCS par

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{(\epsilon_{\mathbf{k}}{}^2 + \Delta_0{}^2)}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1.18)$$

$\epsilon_{\mathbf{k}}$ est une énergie comptée à partir du niveau de Fermi dans l'état normal, $E_{\mathbf{k}}$ dans l'état supraconducteur. Δ_0 est le 'potentiel de paires' qui couple les électrons dans des états de spins antiparallèles. Dans l'hypothèse d'un potentiel V constant, Δ_0 est indépendant de $\mathbf{k}$ et égal à $(3{,}5\, k\, T_c)/2$.

† $\uparrow$ indique la direction de spin.

On voit sur (1.18) que $E_k \geqq \Delta_0$. Δ_0 est l'énergie minimale (mesurée par l'expérience fondamentale de Giaever) necessaire pour créer une excitation dans un supraconducteur.

Nous avons considéré seulement, jusqu'ici, le supraconducteur à $T=0$. A T finie, il faut tenir compte de la possibilité d'états excités thermiquement. Ceux-ci sont donnés par la statistique de Fermi–Dirac, car les opérateurs $\gamma_{k\uparrow}{}^{+}$ obéissent aux relations d'anticommutation des fermions.

1.2.3. *Effet tunnel N/I/S*

(Nous nous limiterons dans ce paragraphe au cas d'un supraconducteur (S) BCS en champ nul.) Dans l'interprétation de son expérience fondamentale d'effet tunnel sur une jonction N/I/S, Giaever (1960, 1961) devait rendre compte des deux résultats suivants :

La conductance tunnel dépend très fortement de la densité d'états de S (à $T=0$, aucun courant ne passe tant que $V_{\text{appliqué}} < \Delta_0/e$).

A des tensions plus élevées (quelques mV), la conductance de la jonction est pratiquement la même à l'état S et à l'état N.

L'interprétation théorique proposée alors (Bardeen 1961, 1962) rendait bien compte de la conductance $I(V)$ de ces jonctions, mais ne mettait pas en évidence le mécanisme microscopique de cet effet†.

L'effet tunnel réalise l'injection d'excitations électroniques du métal normal dans le supraconducteur. Or la forme des 'bonnes' excitations électroniques dans S (form. (1.15)) fait apparaître les facteurs de cohérence u_k et v_k. Ces facteurs doivent donc intervenir dans le calcul du courant entre un métal N et un métal S. Cohen *et al.* 1962 ont démontré que, dans l'expression globale de $I(V)$, ces termes se simplifiaient (à cause de la relation (1.15)) et que la conductance tunnel avait bien la forme, en accord avec l'expérience :

$$I_s(V) = \frac{C}{e} \int \frac{N_{SB}(E)}{N_N(0)} [f(E+eV) - f(E)]\, dE. \qquad (1.19)$$

$[f(E+eV)-f(E)]$ représente la différence des fonctions d'occupation pour les excitations électroniques en A et B. E est une énergie comptée à partir du niveau de Fermi de B. La différence de potentiel $V = V_A - V_B$ ($V<0$ sur la fig. I.3).

$(N_{SB}(E))/N_N(0)$ est la densité d'états à une dimension dans S rapportée à sa valeur à état normal (prise au niveau de Fermi). Dans le cas BCS, on a, en utilisant (1.18) :

$$\frac{N_{SB}(E)}{N_N(0)} = \frac{d\epsilon}{dE} = \frac{E}{\sqrt{(E^2-\Delta_0{}^2)}}. \qquad (1.20)$$

† Elle ne permet pas, en particulier, de rendre compte des termes non dissipatifs (Josephson 1962) pour des jonctions réalisées entre deux supraconducteurs.

C représente la valeur de la conductance $I_n(V)$ de la jonction à l'état normale : $I_n(V)$ est donnée par l'expression obtenue en remplaçant, dans (1.19), $\frac{N_{SB}(E)}{N_N(0)}$ par 1 :

$$I_n(V) = \frac{C}{e}\int [f(E+eV) - f(E)]\, dE. \quad . \quad . \quad . \quad (1.21)$$

Pour des tensions V faibles utilisées, $[f(E+eV)-f(E)] \simeq eV(\partial f/\partial E)(E)$ et $I_n(V) = CV$.

On se rend plus facilement compte de la relation entre la conductance tunnel $I_s(V)$ et la densité d'états du supraconducteur S en utilisant la conductance ' dynamique ' (ou différentielle) normalisée

$$D(V) = \frac{dI_s(V)}{dV}\frac{V}{I_n(V)} = \int \frac{N_{SB}(E)}{N_n(0)}\frac{d}{dV}[f(E+eV)]\, dE. \quad (1.22)$$

A $T = 0$:

$$(\partial/\partial V)[f(E+eV)] = \delta(E+eV)$$

et

$$D(V) = \frac{N_{SB}(-eV)}{N_n(0)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1.23)$$

mesure directement la densité d'états.

A $T \neq 0$: $D(V)$, qui est un produit de convolution de N_s/N_n par la dérivée de f (de demi-largeur kT), intègre les contributions de la densité d'états sur cette largeur kT. La largeur des anomalies en tension de la caractéristique tunnel sera limitée par cette valeur : les excitations thermiques suppriment, en particulier, l'effet de la discontinuité de la densité d'états BCS. On aura donc intérêt à faire les expériences d'effet tunnel aux plus basses températures possibles.

Bermon a calculé la forme (1.22) pour une densité d'états BCS (Bermon 1964) en fonction des variables Δ/kT, eV/kT. L'accord obtenu, pour une jonction Al/I/**Sn** In 6% à 1,26°K et en champ nul (fig. IV.5), entre la courbe $D(V)$ expérimentale et calculée ($\Delta_0 = 530\,\mu$ev), est excellent. $D(V)$ varie brutalement autour de la valeur Δ_0/e, qui correspond à la discontinuité de la densité d'états BCS. Aux tensions élevées, $D(V) \to 1$ [$I_n(V) \to I_s(V)$].

Ceci montre le résultat suivant (justifié par Anderson (1959)) : la densité d'états d'un alliage supraconducteur ' sale ' en l'absence de champ est de la forme BCS.

1.3. *Paramètre d'Ordre et Potentiel de Paires*

Il est possible de définir plus généralement en chaque point **r** d'un supraconducteur un potentiel de paires :

$$\Delta(\mathbf{r}) = V\langle \psi_\uparrow(\mathbf{r})\psi_\downarrow(\mathbf{r})\rangle. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1.24)$$

$\psi_\uparrow(\mathbf{r})$ est l'opérateur de champ (analogue spatial de a_k) qui détruit une particule de spin $\uparrow$ en $\mathbf{r}$. $\Delta(\mathbf{r})$ mesure une amplitude relative à l'état condensé.

Dans le cas simple de BCS considéré plus haut, $\Delta(\mathbf{r})$ est indépendant de $\mathbf{r}$; $\Delta = \Delta_0$.

Gor'kov (1959) a montré que $\Delta(\mathbf{r})$ est relié au paramètre d'ordre de GL par une relation linéaire. Pour un alliage 'sale', on peut la mettre sous la forme:

$$|\Delta|^2 = \frac{8\hbar e^2 k_B T_c}{\pi m \sigma} |\psi|^2; \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1.25)$$

σ est la conductivité résiduelle à l'état normal.

§ 2. Propriétés des Supraconducteurs 'Sales' en Champ Élevé

Nous allons décrire le comportement de supraconducteurs au voisinage de leur 'champ de nucléation', ou champ critique supérieur, H_{max}† au-dessus duquel le spécimen est entièrement normal. Dans les supraconducteurs de deuxième espèce que nous étudierons ici, ce champ correspond à une transition du deuxième ordre: Δ tend continûment vers zéro pour $H \to H_{max}$.

Pour connaître la densité d'états mesurée par effet tunnel, il faut connaître la dépendance en $\mathbf{r}$ du potentiel de paires $\Delta(\mathbf{r})$; elle a été calculée pour un matériau massif par Abrikosov (1957) à l'aide des équations de GL valables près de T_c. On a étendu ce calcul au cas des films 'épais' et 'minces' en champ parallèle (voir Appendices 1 et 2). Nous donnons d'abord les résultats, obtenus dans les conditions de GL, de champs de nucléation H_{max} (§ 2.1.1) et de l'amplitude de Δ près de H_{max} (§ 2.1.2) pour diverses géométries. Nous étendrons ces résultats à toute température en utilisant les équations de GL généralisées, obtenues par de Gennes (1964) et Maki (1964 a) (§ 2.2). Enfin, nous donnerons en § 2.3 une description théorique de la supraconductivité sans bande interdite.

2.1. *Etude du Potentiel de Paires au Voisinage de T_c*

2.1.1. *Champ de nucléation*

Pour $H = H_{max}$ le paramètre d'ordre satisfait à l'équation linéarisée (obtenue en négligeant les termes en ψ^3 dans l'équation de GL (1.2):

$$\frac{1}{2m}\left(-i\hbar\nabla - \frac{2e\mathbf{A}}{c}\right)^2 \psi(\mathbf{r}) = -\alpha\psi(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2}{2m\xi^2(T)}\psi(\mathbf{r}). \quad \ldots \quad (2.1)$$

(1) Pour un *materiau infini* (pas d'effets de bords). Cette équation a la forme d'une équation de Schrödinger pour une particule de masse m, de

† Nous mesurons H_{max} par nos expériences, mais nous n'en discuterons ici les résultats que lorsque cela sera nécessaire pour l'étude de la SEM.

charge $2e$, dans un champ magnétique constant $H = H_{max}$. La fréquence cyclotron ω_c pour une telle particule est :

$$\omega_c = \frac{2eH_{max}}{mc} . \quad . . . . . (2.2)$$

Le premier niveau correspond à $|\alpha| = (1/2)\hbar\omega_c = (e\hbar H_m)/mc$. Le champ H_m ainsi défini est habituellement appelé H_{c2} (les autres niveaux donneraient des déterminations plus faibles de H). On peut exprimer cette relation en utilisant (1.8) :

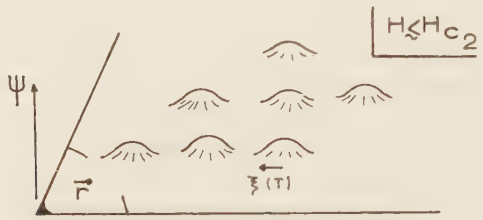
$$H_m = H_{c2} = \frac{mc}{e\hbar}|\alpha| = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2(T)} . \quad . . . . . (2.3)$$

Cette expression peut encore s'exprimer en fonction de H_c en utilisant (1.10) et (1.12) :

$$H_{c2} = \kappa\sqrt{2}H_c . \quad . . . . . (2.4)$$

(Pour les supraconducteurs que nous décrivons, $\kappa > 1/\sqrt{2}$ et $H_{c2} > H_c$.)

Fig. II.1



Germination de la supraconductivité pour un matériau massif, dans un modèle à 2 dimensions, près de H_{c2}. On remarque que—la taille des noyaux est de l'ordre de $\xi(T)$,—la germination apparaît simultanément en plusieurs points du specimen.

Supposons le materiau en champ magnétique $H > H_{c2}(T)$. La supraconductivité est détruite. Si l'on diminue le champ, la supraconductivité apparaîtra sous forme de 'germes' pour $H = H_{c2}$. Nous en donnons une représentation schématique fig. II.1. Les propriétés remarquables d'une solution $\psi(\mathbf{r})$ qui représente un 'noyau de germination' sont :

(*a*) l'épaisseur du 'noyau de germination' est $\sim\xi(T)$;

(*b*) la solution n'est pas unique (la valeur propre $(1/2)\hbar\omega_c$ est très dégénérée) : la nucléation peut prendre place dans les différentes parties du spécimen. C'est ce qui se passe en pratique.

(2) Pour un *film en champ perpendiculaire*. On vérifie que la condition aux limites (1.4) est automatiquement satisfaite pour les solutions que nous venons de considérer. Le calcul est donc inchangé et l'on a comme champ critique supérieur :

$$H_\perp = H_{c2}.$$

(3) Pour un matériau limité par une *surface plane parallèle au champ*, la condition aux limites (1.4) devient importante : la 'noyau de germination' est attiré près de la surface (fig. II.2). La nucléation est favorisée et le champ H_{max} est plus élevé. On trouve (Saint-James et de Gennes 1963) :

$$H_{max} = H_{c3} = 1{,}69\, H_{c2}. \qquad \ldots\ldots \quad (2.5)$$

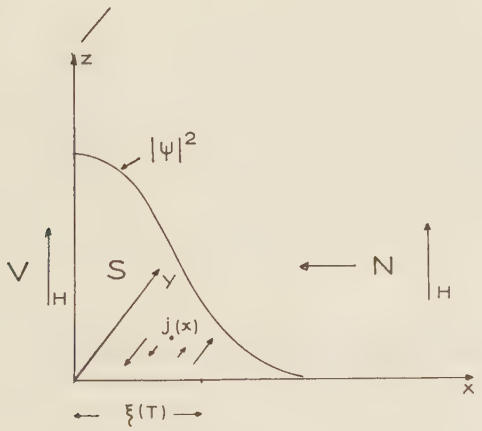
Ce résultat subsiste pour un film en champ parallèle tant que l'épaisseur $d \gg \xi(T)$. Par contre, pour un film mince tel que $d \ll \xi(T)$, le 'noyau de germination' bénéficie de la présence simultanée des deux surfaces. On trouve alors (voir Appendice II) :

$$H_{max} = H_{\parallel} = \sqrt{(24)}\, H_c \frac{\lambda(T)}{d}. \qquad \ldots\ldots \quad (2.6)$$

La courbe d'interpolation entre ces deux cas extrêmes a été construite par Saint-James et de Gennes (1963). Des vérifications assez détaillées de ces formules ont été obtenues à Orsay (Burger *et al.* 1965 a).

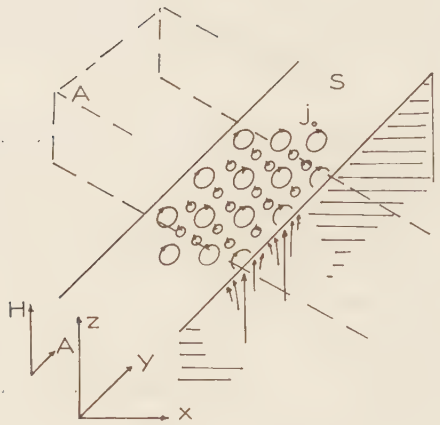
(4) Film dans une *orientation intermédiaire* (nous noterons par θ l'angle du champ avec le plan du film). Le calcul du champ H_{max} a été fait seulement pour des orientations très voisines de l'orientation parallèle (Saint-James 1965). Nos expériences d'effet tunnel ont permis de vérifier cette dépendance angulaire de H_{max} (Burger *et al.* 1965 b).

Fig. II.2



Supraconductivité de surface pour $H \lesssim H_{c3}$. La surface libre est le plan $x = 0$. L'état supraconducteur existe dans une couche superficielle d'épaisseur $\xi(T)$, où les supercourants $\mathbf{j}_0(x)$ font écran au champ H à l'extérieur (V) et dans l'intérieur (N) du matériau.

Fig. II.3



Expérience d'effet tunnel en champ perpendiculaire H. On a représenté les supercourants $\mathbf{j}_0$, dans la phase tourbillonnaire, pour un réseau triangulaire (Kleiner *et al.* 1964). Les lignes de champ s'ouvrent au voisinage de la surface de la jonction.

2.1.2. *Comportement pour H peu inférieur à* H_{max}

La forme spatiale de $\psi(\mathbf{r})$ est encore proche des solutions (pour $H = H_{max}$) de l'éqn. (2.1). Par contre l'amplitude de ψ ou de Δ est contrôlée par le terme non linéaire de l'éqn. de GL (1.2).

(1) Pour un *materiau massif*, le calcul a été fait par Abrikosov (1957) et amélioré par Kleiner *et al.* 1964). La solution ψ est, à une bonne approximation, une simple combinaison linéaire des solutions dégénérées (noyaux de germination) décrites plus haut. Le résultat est un réseau de lignes de tourbillons représenté sur la fig. II.3 : le champ magnétique prend sa valeur maximale aux sommets d'un réseau de triangles équilatéraux. Les lignes de supercourants $\mathbf{j}_0$ (qui sont aussi les lignes $|\psi|^2 = \text{cst}$) font écran à ce champ. Pour nos mesures d'effet tunnel, il est particulièrement intéressant de connaître l'amplitude de ψ ou, plus précisément la moyenne $|\bar{\psi}|^2$ du module carré sur le réseau de tourbillons. Elle est donnée par :

$$|\bar{\psi}|^2 = \frac{e\hbar}{mc} \frac{H_{c2} - H}{1{,}16\,[\beta - 4\pi\,(e\hbar/mc)^2]} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2.7)$$

(β est donné par) (1.10)).

Il est plus commode pour nous d'utiliser, au lieu de ψ, le potentiel d paires Δ. Δ et ψ sont liés par (1.25). Le résultat se met sous la forme :

$$|\bar{\Delta}|^2 = \frac{ec}{\pi^2\sigma} k_B T_c \frac{H_{c2} - H}{1{,}16\,(\kappa^2 - 0{,}5)} . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2.8)$$

(2) Pour un *film en champ perpendiculaire*, le calcul précédent reste approximativement correct.

(3) Pour un matériau limité par une *surface plane parallèle au champ*, la solution ψ est peu différente d'une gaussienne (voir fig. II.2). A partir de cette approximation, on trouve facilement l'amplitude de ψ (voir Appendice I). Ici nous sommes surtout intéressés (pour l'effet tunnel) par la valeur de $|\psi|^2$ ou $|\Delta|^2$ *à la surface*, soit $|\Delta(0)|^2$. On obtient (Appendice I, form. A 15):

$$|\Delta(0)|^2 = \frac{0{,}8\, ec}{\pi^2 \sigma} k_B T_c \frac{H_{c3} - H}{\kappa^2 - 0{,}15}. \quad \ldots \quad (2.9)$$

Nous pensons que la valeur exacte du facteur $\kappa^2 - C$ qui apparaît au dénominateur est $\kappa^2 - 0{,}174$. Quand κ décroît, $H_{c3}/H_c = 2{,}4\,\kappa$ décroît et devient égal à 1 pour $\kappa = 1/2{,}4 = 0{,}42$. En dessous de cette valeur, la transition en champ parallèle est du premier ordre. Il est donc plausible que, pour cette valeur, le dénominateur de l'éqn. (2.9) s'annule, donc que l'on ait un facteur

$$\kappa^2 - (0{,}42)^2 = \kappa^2 - 0{,}174.$$

Remarque: Dans la limite des κ élevés ($\kappa^2 - 0{,}17 \sim \kappa^2 - 0{,}5$), le facteur numérique qui intervient dans les expressions de $|\Delta|^2$ en champ parallèle et perpendiculaire est à peu près le même. Ce résultat surprenant est d'ailleurs confirmé par nos expériences.

Pour un film d'épaisseur $d \gg \xi(T)$ en champ parallèle, l'éqn. (2.9) reste valable. Par contre, pour un film 'mince' ($d \ll \xi(T)$), $|\Delta|$ est pratiquement constant et l'on trouve (Appendice II, A 19):

$$|\Delta|^2 = \frac{ec\, k_B T_c}{\sqrt{3}\,\pi^2 \sigma} \frac{d}{\xi(T)} \frac{H_{\parallel} - H}{\kappa^2}. \quad \ldots \quad (2.10)$$

2.2. *Extension de ces Calculs à Toutes Températures*

Les résultats de la § 2.1 ne sont valables que dans les conditions de GL, c'est-à-dire dans un domaine de température beaucoup plus restreint que celui de nos expériences. Nous les avons présentés néanmoins en détail, car les équations de GL sont susceptibles d'une généralisation à toute température, et l'on obtient, à partir de ces nouvelles équations, H_{max} et $|\Delta|^2$ d'une façon analogue aux calculs donnés en appendice.

2.2.1. *Equations de GL généralisées*

Celles-ci ont été obtenues pour des supraconducteurs 'sales', indépendemment par de Gennes (1964 a) et par Maki (1964 a). Elles supposent de nouveau que $\Delta(\mathbf{r})$ est petit, ce qui est réalisé à toutes températures au voisinage de la transition en champ magnétique.

On peut décrire le résultat obtenu par de Gennes (1964 a, 1966) par le raisonnement suivant:

(*a*) Considérons d'abord l'alliage *en champ nul* et *dans l'état normal* ($\Delta = 0$) à une température T ($< T_c$) fixée. Cette situation est évidemment

métastable. En fait, Δ va croître. Tant que Δ est petit (pas d'effet de saturation), cette croissance sera exponentielle. Supposons en outre $\Delta(\mathbf{r})$ *indépendant de* $\mathbf{r}$. Alors :

$$\frac{\partial \Delta}{\partial t} = \frac{\Delta}{\tau(T)}. \qquad \ldots\ldots\ldots \quad (2.11)$$

La constante de temps $\tau(T)$ a été calculée en premier par Suhl (1961) :

pour $T = 0$ on a en fait

$$\frac{1}{\tau(0)} = \frac{\Delta_0(0)}{\hbar}. \qquad \ldots\ldots\ldots \quad (2.12)$$

$\Delta_0(0)$ est la valeur de la bande interdite BCS à $T = 0$. Donc τ est un temps court de l'ordre de 10^{-11} sec.

Pour $T \to T_c$ par contre, τ tend vers l'infini. La relaxation devient lente. Ceci est caractéristique d'une transition du deuxième ordre.

Pour T quelconque, $\tau(T)$ est donné par l'expression implicite :

$$\mathrm{Log}\left(\frac{T}{T_c}\right) = \psi\left(\frac{1}{2}\right) - \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\hbar}{4\pi k \tau(T) T}\right) \quad \ldots \quad (2.13)$$

où $\psi(x) = \Gamma'(x)/\Gamma(x)$ est la fonction digamma.

On a porté sur la fig. II.4 la loi de variation de $1/2\tau(T)$ dans le système de coordonnées sans dimmension $\hbar/4\pi k \tau(T) T_c$, $t = T/T_c$.

(*b*) Reprenons cette expérience *en permettant à* $\Delta(\mathbf{r})$ *de varier dans l'espace.* Alors $\partial\Delta/\partial t$ comprendra, en plus de la contribution précédente, un terme de diffusion :

$$\frac{\partial \Delta(\mathbf{r})}{\partial t} = \frac{\Delta(\mathbf{r})}{\tau(T)} + D\,\nabla^2\,\Delta(\mathbf{r}). \qquad \ldots\ldots \quad (2.14)$$

D est le coefficient de diffusion pour un électron dans la phase normale. Pour une surface de Fermi sphérique, D est relié au libre parcours moyen de transport l par

$$D = \tfrac{1}{3} v_F\, l. \qquad \ldots\ldots\ldots \quad (2.15)$$

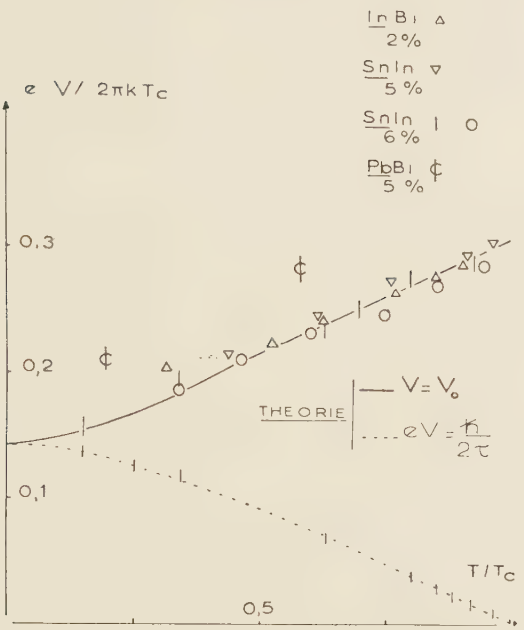
Pour une surface quelconque (le métal étant supposé cubique), on peut tirer D de la conductivité électrique σ de l'alliage à l'état normal par la relation d'Einstein généralisée (de Gennes 1962)

$$\sigma = 2\, N_n(0)\, D\, e^2 \qquad \ldots\ldots\ldots \quad (2.16)$$

où $N_n(0)$ est la densité à l'état normal au niveau de Fermi.

L'équation (2.14) utilise une approximation de mouvement brownien pour les électrons dans la phase normale et n'est valable que pour les alliages sales ($l \ll \xi_0$). Pour l grand, elle devrait être remplacée par une équation de transport plus compliquée. (Nous commençons à entrevoir ici les avantages des matériaux 'sales'.)

Fig. II.4



Vérifications expérimentales de la variation en température du *temps propre de nucleation* $\tau(T)$. Courbe inférieure: accord entre $\hbar/2\tau(T)$ (porté en unités réduites) et la forme de $H_{c2}(T)$ pour l'échantillon (|) Courbe supérieure: variation de $V_0(T)$ (la théorie n'est pas valable pour l'alliage à couplage fort **Pb** Bi).

(c) *Ajoutons un champ magnétique H.* $\Delta(\mathbf{r}) = V\langle\psi_\uparrow(\mathbf{r})\psi_\downarrow(\mathbf{r})\rangle$ dépend de la jauge choisie. Pour que la covariance de jauge soit respectée dans l'équation du mouvement, il faut remplacer dans (2.14) ∇ par $\nabla - (2ie\mathbf{A})/\hbar c$. L'équation du mouvement devient:

$$\frac{\partial}{\partial t}\Delta(\mathbf{r}) = \frac{\Delta(\mathbf{r})}{\tau(T)} + D\left(\nabla - \frac{2ie\mathbf{A}}{\hbar c}\right)^2 \Delta(\mathbf{r}). \quad . \quad . \quad . \quad (2.17)$$

Cette équation peut en fait être obtenue rigoureusement par la méthode des équations de mouvement linéarisées pour un produit d'opérateurs à un électron du type $\psi_\uparrow(\mathbf{r})\,\psi_\downarrow(\mathbf{r})$ (P. G. de Gennes; E. Abrahams-T. Tsuneto, non publiés).

En pratique, on analyse Δ en fonctions propres de l'opérateur de transport nous définissons $u_p(\mathbf{r})$ par

$$D\left(\nabla - \frac{2ie\mathbf{A}}{\hbar c}\right)^2 u_p(\mathbf{r}) = -\frac{\epsilon_p}{\hbar}\, u_p(\mathbf{r}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2.18)$$

avec la condition aux limites:

$$\left(\nabla - \frac{2ie\mathbf{A}}{\hbar c}\right)_n u_p = 0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2.19)$$

Les valeurs propres $\epsilon_p/\hbar$ dépendent du champ et de la forme du spécimen (surfaces limites, orientation du champ). La composante de Δ à croissance la plus rapide sera donnée par la plus petite valeur propre $\epsilon_0/\hbar$ correspondant à la (ou les) fonction propre $u_0(\mathbf{r})$.

Si nous nous limitons à cette composante, l'équation de nucléation est simplement :

$$\frac{\partial \Delta(\mathbf{r})}{\partial t} = \frac{\Delta(\mathbf{r})}{\tau(T)} - \frac{\epsilon_0(H)}{\hbar}\,\Delta(\mathbf{r}). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2.20)$$

$\hbar/\epsilon_0(H)$ peut être considéré comme la contribution due à H au temps propre de nucléation.

(*d*) *le champ de nucléation* $H_{\max}$ est obtenu en écrivant que $\partial\Delta/\partial t$ est nul à l'équilibre. Ceci impose la condition

$$\frac{\hbar}{\tau(T)} = \epsilon_0(H_{\max})$$

qui définit $H_{\max}$.

L'équation (2.17) est alors équivalente à l'équation de GL linéarisée (2.1), à condition d'identifier $1/(\xi(T))^2$ dans (2.1) avec $1/(D\tau(T))$.

Pour un milieu semi-infini, par exemple, on trouve par analogie avec (2.3) :

$$\frac{1}{D\tau(T)} = \frac{2\pi H_{c2}(T)}{\phi_0}$$

d'où

$$\mathrm{Log}\left(\frac{T}{T_c}\right) = \psi\left(\frac{1}{2}\right) - \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\hbar D H_{c2}(T)}{2\phi_0 k T}\right). \quad . \quad . \quad (2.21)$$

On en déduit la variation de $H_{c2}(T)$ (qui est analogue à celle de $\hbar/\tau(T)$) d'une façon plus simple qu'en utilisant le paramètre $\kappa_1(T)$ introduit par Maki (1964 a), $\sqrt{2}\kappa_1(T) = (H_{c2}(T))/H_c(T)$, dont la signification est plus indirecte (car nous ne déterminons pas H_c par nos expériences).

Au voisinage de T_c on obtient en utilisant la forme limite de $\psi \to \psi(1/2)$:

$$H_{c2} = \frac{4\phi_0}{\pi^2}\,\frac{k(T_c - T)}{\hbar D}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2.22)$$

De la même façon, la solution pour un milieu semi-infini en champ parallèle donne $H_{c3} = 1{,}69\, H_{c2}$ à toute température.

2.2.2. *Normalisation du potentiel de paires*

Pour prévoir l'amplitude de $\Delta(\mathbf{r})$, on doit construire des équations de GL généralisées comprenant des termes non linéaires en $|\Delta|$. Ceci a été fait par Maki (1964 a) ; ce calcul a été depuis légèrement modifié par Caroli *et al.* (1966). Les résultats sont les suivants :

(*a*) Dans le cas d'un *film en champ perpendiculaire*, nous utilisons la forme (18) de $|\bar{\Delta}|^2$ obtenue par Maki dans l'étude des alliages massifs. Cette expression peut être mise sous la forme :

$$|\bar{\Delta}|^2 = \frac{e c k T (H_{c2} - H)}{1{,}16\,\sigma(2\kappa_2{}^2 - 1)\,\psi_2\left(\frac{1}{2} + \frac{\hbar}{4\pi k \tau T}\right)}, \quad . \quad . \quad . \quad (2.23)$$

$\psi_2(x) = d\psi(x)/dx$ où ψ est la fonction digamma.

$\kappa_2(T)$ est un facteur qui apparaît dans l'expression de la pente de la courbe d'aimantation près de H_{c2} :

$$-4\pi \left(\frac{dM}{dH}\right)_{H=H_{c_2}} = \frac{1}{1{,}16\,(2\kappa_2{}^2 - 1)} . \quad . \quad . \quad . \quad (2.24)$$

La définition de κ_2 est telle que

$$\lim_{T \to T_c} (\kappa_2(T)) = \kappa_{GL}.$$

Nous discuterons plus tard (§ 4.2.4) la variation expérimentale de $\kappa_2(T)$.

(*b*) Maki (1966) a calculé de même la valeur $\Delta(0)^2$ *à la surface d'un supraconducteur 'sale'* au voisinage de H_{c3} (en utilisant les mêmes approximations que le calcul près de T_c donné en Appendice I). Après transformation, cette expression s'écrit :

$$\Delta(0)^2 = \frac{0{,}59\; e c k T\; (H_{c3} - H)}{\sqrt{2}\,\sigma(\kappa_2{}^2 - 0{,}156)\,\psi_2\left(\frac{1}{2} + \frac{\hbar}{4\pi k \tau T}\right)} . \quad . \quad . \quad (2.25)$$

Remarquons que ces résultats, valables à toutes température, sont en accord avec ceux près de T_c (§ 2.1). Pour $T \to T_c$, $\tau \to \infty$, $\psi_2 \to \psi_2(1/2) = \pi^2/2$. (2.23) et (2.25) donnent à la limite les éqns. (2.8) et (2.9).

(*c*) *Films 'minces'* ($d \ll \xi(T)$) en champ parallèle. Nos expériences sont faites sur des films d'épaisseur $d \gtrsim 1000$ Å, mais à des températures proches de T_c pour avoir $\xi(T)$ grand. On est donc automatiquement dans les conditions de GL où le résultat (2.10) est valable.

2.3. *Supraconductivité sans Bande Interdite (SSBI)*

Nous allons tout d'abord décrire un calcul schématique (§ 2.3.1) qui permet de comprendre physiquement l'origine de la SSBI. Ensuite nous passerons en revue divers exemples de SSBI (§ 2.3.2). Enfin, nous présenterons des résultats théoriques plus détaillés dans le cas des supraconducteurs 'sales' en champ magnétique élevé sur lesquels ont porté nos expériences (§ 3.2.3).

2.3.1. *Etude des excitations électroniques*

Notre point de départ pour l'étude des excitations électroniques des supraconducteurs sera l'approximation de champ self-consistent que Bogoliubov (1959) a appliquée aux supraconducteurs.

Bogoliubov part d'un hamiltonien effectif, c'est-à-dire où chaque particule subit l'effet d'un même potentiel. Comme dans le cas BCS (§ 1.2), on cherche à diagonaliser l'hamiltonien en introduisant les opérateurs de création et d'annihilation d'une excitation d'énergie E_n, γ_n^+ et γ_n. Les γ sont des fonctions linéaires d'opérateurs de champ ψ et ψ^+ ($\psi_\alpha^+(\mathbf{r})$ créé une particule de spin α au point $\mathbf{r}$). Par exemple :

$$\gamma_n^+ = \sum \int d_3 r \, [u_n(\mathbf{r}, \alpha) \psi_\alpha^+(\mathbf{r}) - v_n(\mathbf{r}, \alpha) \psi_\alpha(\mathbf{r})]. \quad . \quad . \quad (2.26)$$

Les coefficients de la transformation $u_n(\mathbf{r}, \alpha)$, $v_n(\mathbf{r}, \alpha)$ généralisent les u_k et v_k utilisés pour un gaz homogène.

La méthode consiste à admettre qu'on décrit correctement le système en supposant que les fermions sont indépendants, à calculer l'énergie libre dans cette hypothèse, et à la minimiser par un choix convenable des u_n et v_n. On parvient ainsi aux équations de Bogoliubov *et al.* (1959), et de Gennes et Sarma (1963) :

$$\epsilon_n u_n(\mathbf{r}, \alpha) = (T + V) u_n(\mathbf{r}, \alpha) + \rho_{\alpha\beta} \Delta v_n(\mathbf{r}, \beta), \quad . \quad . \quad . \quad (2.27)$$

$$-\epsilon_n v_n(\mathbf{r}, \alpha) = (T^* + V^*) v_n(\mathbf{r}, \alpha) + \rho_{\alpha\beta} \Delta^* u_n(\mathbf{r}, \alpha). \quad . \quad . \quad (2.28)$$

$T + V = [(\mathbf{p} - e(\mathbf{A}/c))^2/2m] - E_F + U$ est l'hamiltonien à un électron. Dans U on fait intervenir le potentiel dû aux collisions qui n'est indépendant du spin que pour des impuretés non magnétiques.

$\rho_{\alpha\beta}$ est un élément de la matrice $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$, Δ est défini par la relation (1.19). On suppose ici que sa forme spatiale est connue. Nous supposerons de plus que Δ est petit (domaine sous-critique).

Pour $\Delta = 0$, u et v s'expriment à partir des fonctions d'onde à un électron du métal normal (en présence des impuretés et du champ) w_n.

$$u_n^{(0)}(\mathbf{r}, \alpha) = w_n(\mathbf{r}, \alpha) \quad \text{et} \quad v_n^{(0)} = 0 \qquad \text{si} \quad \epsilon_n > 0,$$

$$u_n^{(0)}(\mathbf{r}, \alpha) = 0 \qquad \text{et} \quad v_n^{(0)} = w_n^*(\mathbf{r}, \alpha) \text{ si} \quad \epsilon_n < 0.$$

L'énergie des excitations, qui sont des électrons pour $\epsilon_n > 0$, des trous pour $\epsilon_n < 0$, est $E_n = |\epsilon_n|$. (E et ϵ sont comptés à partir du niveau de Fermi.)

Au premier ordre en Δ, le calcul de perturbation donne :

$$u = u_n^{(0)} + u_n^{(1)} = u_n^{(0)}(\mathbf{r}, \alpha) + \sum_{m \neq n} a_{nm} w_m(\mathbf{r}, \alpha), \quad . \quad . \quad (2.28a)$$

$$v = v_n^{(0)}(\mathbf{r}, \alpha) + \sum_{m \neq n} b_{nm} w_m^*(\mathbf{r}, \alpha). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2.28')$$

Pour $\epsilon_n < 0$ $\quad b_{nm} = 0$

$$a_{nm} = \frac{-1}{\epsilon_n + \epsilon_m} \sum_{\alpha,\beta} \int u_m^*(\mathbf{r}, \alpha)\, \rho_{\alpha\beta}\, \Delta(\mathbf{r})\, u_n^*(\mathbf{r}, \beta)\, d_3 r$$

$$= \frac{-1}{\epsilon_n + \epsilon_m} \sum_{\alpha} \int u_m^*(\mathbf{r}, \alpha)\, \Delta(\mathbf{r})\, K\, u_n(\mathbf{r}, \alpha)\, d_3 r.$$

Nous avons introduit l'opérateur de renversement de temps, K, qui change une fonction en sa complexe conjugée (de Gennes et Tinkham 1964) : dans un supraconducteur BCS, cet opérateur couple les fonctions d'onde à un électron d'une paire de Cooper : $\psi_{-\mathbf{k}\downarrow} = K \psi_{\mathbf{k}\uparrow}$.

a_{nm} s'écrit :

$$a_{nm} = \frac{-1}{\epsilon_n + \epsilon_m} \langle m \,|\, \Delta(\mathbf{r})\, K \,|\, n \rangle$$

où $\langle m \,|\quad|\, n \rangle$ est l'élément de matrice entre les fonctions d'onde à un électron dans le métal normal.

De même, pour $\epsilon_n > 0$ $\quad a_{nm} = 0$

$$b_{nm} = -\frac{1}{\epsilon_n + \epsilon_m} \langle n \,|\, \Delta(\mathbf{r})\, K^* \,|\, m \rangle.$$

A partir de la donnée des fonctions d'onde u_n et n_n au premier ordre, on peut déterminer l'énergie E_n des quasi-particules au second ordre : on trouve par exemple pour $\epsilon_n > 0$:

$$E_n = \epsilon_n + \sum_{m \neq n} \frac{|\langle n \,|\, \Delta(\mathbf{r})\, K \,|\, m \rangle|^2}{\epsilon_n + \epsilon_m}. \qquad \ldots \quad (2.29)$$

2.3.2. *Divers types de SSBI*

Nous allons discuter en détail cette formule (2.29) pour *différents types de supraconductivité*

(*a*) : *cas BCS* (1) Δ est constant dans l'espace. On a :

$$|\langle n|\Delta(\mathbf{r})\, K|m\rangle|^2 = |\Delta|^2\, |\langle n|K|m\rangle|^2$$

(2) l'opérateur K commute avec l'hamiltonien à un électron :

$$K \frac{p^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} K.$$

w_n est de la forme d'une fonction de Bloch $u_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{kr})$ et

$$|\langle n|K|m\rangle| = \int w_n\, w_m\, d_3 r = \delta_{nm}.$$

On a alors simplement, en utilisant (2.29),

$$E_n = \epsilon_n + \frac{|\Delta|^2}{2\,\epsilon_n}.$$

On reconnaît le début du développement de la relation de dispersion (1.18) :

$$E = \sqrt{(\epsilon^2 + \Delta^2)}.$$

Toutefois, le développement ne converge à l'ordre $|\Delta|^2$ que si ϵ_n est grand. Pour ϵ_n petit, il est toujours divergent. L'introduction du terme Δ entraîne une modification qualitative du spectre et l'apparition d'une bande interdite ($E > \Delta$).

(b) : *impuretés non magnétiques en l'absence de champ*

Les fonctions propres $w_n(\mathbf{r})$ de l'hamiltonien à un électron sont des fonctions compliquées de $\mathbf{r}$. On a néanmoins toujours $[\mathscr{H} K] = 0$:

$$\left(\frac{p^2}{2m} + U\right) K = K \left(\frac{p^2}{2m} + U\right).$$

On peut construire un état condensé de paires analogues aux ' paires de Cooper ' à partir des fonctions propres de cet hamiltonien à un électron : $w_n(\mathbf{r}, \alpha)$ et $K w_n(\mathbf{r}, \alpha)$. Anderson (1959) a ainsi justifié le fait que les propriétés thermodynamiques (T_c, Δ_0, H_c) des alliages sales étaient peu différentes de celles du matériau pur correspondant.

On a, comme en (a), $\Delta = \text{const.}$ et $\langle n | K | m \rangle = \delta_{nm}$. Le développement $E(\epsilon)$ n'est pas convergent au voisinage du niveau de Fermi.

(c) : *situations à* $|\Delta|$ *constant mais avec* $[\mathscr{H} K] \neq 0$

1. Décrivons tout d'abord plusieurs situations où ces deux conditions sont remplies :

supraconducteurs en présence d'impuretés magnétiques : ce cas est celui décrit par Abrikosov et Gor'kov (1961). Le terme d'échange $\Gamma(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_i)\mathbf{S}_e\mathbf{S}_i$ de l'hamiltonien $\mathscr{H}$, qui décrit l'interaction entre le spin $\mathbf{S}_i$ de l'impureté en $\mathbf{r}_i$ et celui—$\mathbf{S}_e$—d'un électron de conduction en $\mathbf{r}_e$ ne commute pas avec K : les forces d'interaction sur deux électrons de spins opposés sont de signe contraire.

On peut considérer $|\Delta|$ constant en négligeant sa distorsion au voisinage de chaque impureté.

films très minces (*avec* $d < \lambda$) *en présence de courants ou de champs magnétiques*. $|\Delta|$ ne varie pas dans l'épaisseur du film.

De plus, le terme de $\mathscr{H}$ qui décrit l'interaction entre l'électron de moment $\mathbf{p}$ et le champ $\mathbf{H} = \mathbf{rot}\,\mathbf{A}$, $(-e/m)(\mathbf{pA})$, ne commute pas avec K : ici encore, l'interaction, que nous caractériserons comme ' antisymétrique ', agit avec des forces opposées sur les électrons d'une paire.

2. Il faut évaluer pour ces divers cas $\langle n | K | m \rangle$: comme $|\mathscr{H} K| \neq 0$, l'élément de matrice ne se réduit plus à $\delta_{mn}(\epsilon_n \neq \epsilon_m)$ et l'on ne peut plus affirmer que l'expression $E(\epsilon)$ est singulière au niveau de Fermi.

Nous utiliserons pour cette évaluation la densité spectrale de l'opérateur à un électron K (de Gennes 1964 a) :

$$F(\epsilon, \Omega) = \sum_{n,m} |\langle n | K | m \rangle|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_n) \delta(\epsilon_n - \epsilon_m - \hbar\Omega).$$

F dépend beaucoup de Ω, mais peu de ϵ, au voisinage de $\epsilon = 0$, et on le remplace habituellement par sa moyenne prise au niveau de Fermi :

$$F(\Omega) = \sum_{n} \overline{|\langle n | K | m \rangle|^2} \delta(\epsilon_n - \epsilon_m - \hbar\Omega). \tag{2.30}$$

Sa transformée de Fourier a un sens physique plus direct. On peut l'écrire sous la forme :

$$f(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 t) = \langle n | K^+(0) \delta(\mathbf{r}(0) - \mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_2) K(t) | n \rangle. \tag{2.31}$$

$K(t)$ est l'opérateur (dans la représentation d'Heisenberg) donnant l'evolution de K pour les électrons à l'état normal.

f représente une moyenne de $K^+(0) K(t)$ (que nous écrirons $\langle K^+(0) K(t) \rangle$) prise sur toutes les trajectoires à un électron joignant le point $\mathbf{r}_1$ au temps 0, au point $\mathbf{r}_2$ au temps t.

De Gennes et Tinkham (1964) ont considéré les comportements limites suivants aux temps élevés :

I $\lim_{t \to \infty} \langle K^+(0) K(t) \rangle = \eta \neq 0$ cas non 'ergodique',

II $\lim_{t \to \infty} \langle K^+(0) K(t) \rangle = \exp(-t/\tau_\kappa)$ cas 'ergodique markoffien' †

η et τ_κ sont des fonctions dépendant de la force de l'interaction magnétique.

Le cas I est encore celui d'un supraconducteur avec bande interdite. Mais les propriétés supraconductrices sont réduites par le facteur η. Nous ne nous intéresserons pas ici aux situations expérimentales correspondantes décrites par de Gennes et Tinkham (1964).

Le cas II permet de définir un temps τ_κ. (Nous verrons, dans le cas des alliages sales, que τ_κ est le temps, lié à l'interaction magnétique 'antisymétrique', qui limite la durée de vie des paires.) Nous nous plaçons dans ce cas de supraconductivité ergodique markoffienne (SEM).

τ_κ a été calculé par Abrikosov et Gor'kov (1961) dans le cas d'impuretés magnétiques et par Maki (1964 b) pour des films minces 'sales' en présence de champs et de courant. Dans ce dernier cas, par exemple, on a :

$$\frac{1}{\tau_\kappa} = \frac{1}{3} \tau \left(\frac{2e v_F}{\hbar c} \right)^2 \overline{\langle A^2(r) \rangle}$$

où la valeur moyenne du carré du potentiel vecteur est prise sur tout l'échantillon. τ est le temps de relaxation dû aux impuretés.

† Pour une revue des problèmes stochastiques en physique, voir S. Chandrasekhar dans *Selected papers on noise and stochastic processes*, N. Wax, éditeur (Dover, 1954).

L'opérateur K est analogue aux opérateurs qui décrivent le renversement du spin d'un électron. Plus précisément, on voit, en utilisant la forme de $\rho_{\alpha\beta}$, que $K = i\sigma_y C$ où σ_y est une matrice de Pauli, C l'opérateur de conjugaison†. De Gennes et Sarma (1963) ont utilisé cette remarque pour prévoir, par analogie avec le cas de la résonance électronique, une forme lorentzienne de la densité spectrale (correspondant à la loi en $\exp[-(t/\tau_\kappa)]$ pour la fonction de corrélation) :

$$F_\kappa(\Omega) \propto \frac{\tau_\kappa}{1+\Omega^2 {\tau_\kappa}^2}.$$

Ils en tirent la forme du spectre d'excitation :

$$E_n = \epsilon_n \left[1 + \frac{2|\Delta|^2}{(2\epsilon_n)^2 + \left(\frac{\hbar}{\tau_\kappa}\right)^2} \right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2.32)$$

Le développement n'est convergent pour toutes les valeurs de ϵ_n que tant que

$$\frac{\Delta\tau_\kappa}{\hbar} < 1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2.33)$$

c'est-à-dire tant que l'on reste au voisinage immédiat de la transition (au voisinage des champs ou courants critiques dans le cas des films minces, de la concentration critique pour des impuretés magnétiques). Le spectre E_n se déduit continûment du spectre ϵ_n : *il n'y a plus de bande interdite* dans le spectre des excitations du supraconducteur.

3. Les situations décrites plus haut se prêtent néanmoins peu à une étude directe de cette SSBI limite.

Les *expériences sur les alliages magnétiques* se heurtent à plusieurs obstacles : la SBBI doit apparaître dans un domaine de concentration c limitée (à $T=0$, $0{,}91\, c_{cr} < c < c_{cr}$). Il faudrait donc utiliser des alliages évaporés, homogènes à quelques % près. Cette étude nécessiterait de plus des expériences à très basses températures (pour $c \to c_{cr}$, $T_c \to 0$). Enfin, le traitement théorique néglige les interactions entre impuretés (qui sont importantes pour $c \sim c_{cr}$), ainsi que l'effet Kondo (1964).

Les expériences sur des films très minces en présence de densité de courant uniforme sont très difficiles à réaliser (Newhouse 1964). Celles sous des champs uniformes sont plus faciles à mettre en oeuvre, mais il est nécessaire de travailler sur des films d'épaisseur très constante (quelques %). Nos premières études de SSBI ont été faites sur des films de 400 Å de **Pb** Bi ($l_{rés.} \sim 700$ Å) étudiés par effet tunnel à basse température avec :

(i) $d < \lambda(T) \sim \lambda_0 \sqrt{(\xi_0/l)}$‡ (voir 1.14). (Cette condition assure une pénétration uniforme du champ parallèle.)

---

† En présence des forces qui agissent sur le spin, nous devons utiliser des fonctions d'onde électroniques à deux composantes.

‡ Pour Pb pur, $\lambda_0 = 370$ Å, $\xi_0 = 830$ Å.

(ii) $d < l < \sqrt{(\xi_0 d)}$. (Le libre parcours moyen résiduel l est limité par les réflexions diffuses sur les surfaces du film et les impuretés en volume dans le film.) On attend dans ce cas (de Gennes et Tinkham 1964) une SSBI dans un domaine de champ $0{,}95\, H_{\max} < H_{\parallel} < H_{\max} (= H_{\parallel})$. $H_{\parallel}$ ne dépend pas de l (ce qui rend ce domaine de l relativement favorable) mais fortement de d ($H_{\parallel} \propto d^{-3/2}$).

Expérimentalement, les transitions en champ parallèle étaient très larges (10 à 20% de $H_{\parallel}$) : nos 'films' devaient être des collections d'amas d'épaisseur d très variable. Nous n'avons pu observer dans ce domaine de champ sous-critique aucun résultat systématique d'effet tunnel.

(d) : situations à $|\Delta|$ variable avec $|\mathscr{H} K| \neq 0$

Nous rencontrons finalement des situations où nous n'imposons même plus à $|\Delta|$ de rester constant : les situations sont donc beaucoup plus faciles à réaliser expérimentalement. On ne peut plus séparer Δ, dans l'expression (2.29) de l'énergie des quasi-particules, de $\langle n|\Delta K|m\rangle$. Nous utiliserons ici la fonction de corrélation de l'opérateur à un électron

$$g(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 t) = \langle \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}(0))\, K^+(0)\, \Delta^+(0)\, \delta(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_2)\, K(t)\, \Delta(t) \rangle. \quad (2.34)$$

Nous nous intéresserons encore au comportement de cette expression, pour $t \to \infty$, dans les cas suivants :

(i) *supraconductivité de surface en champ parallèle* pour un matériau semi-infini : $\Delta(\mathbf{r})$ varie dans l'épaisseur du supraconducteur et est nul suffisamment à l'intérieur. Aux temps élevés $\langle \Delta^+(0)\, \Delta(t) \rangle$ tend vers zéro : l'électron a une probabilité très grande de se trouver dans le coeur du supraconducteur où $\Delta = 0$. On peut en conclure, sans avoir à faire intervenir $K^+(0)\, K(t)$†, que $g(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 t) \to 0$.

La densité spectrale $G(\Omega)$ [qui a une forme correspondante à $F(\Omega)$, (2.30)] n'est pas singulière pour $\Omega = 0$. Le développement (2.29) est convergent pour $H \lesssim H_{\max} = H_{c3}$ ($|\Delta|$ petit). Ceci entraîne l'existence d'une SSBI ($E = 0$ pour $\epsilon = 0$).

Remarque 1 : Nous n'avons pas eu à utiliser la condition 'matériau sale'. Le paramètre de GL du Pb pur ($\kappa \sim 0{,}4$) satisfait aux relations $1/1{,}7\sqrt{2} < \kappa < 1/\sqrt{2}$. On a donc les relations $H_{c2} < H_c < H_{c3}$ et l'on observe une supraconductivité superficielle pour $H_c < H < H_{c3}$. Des expériences d'effet tunnel (Goldstein 1964) montrent alors des caractéristiques semblables à celles que nous décrirons pour les matériaux 'sales'. Nous limiterons néanmoins notre discussion aux cas 'sales' pour lesquels nous pourrons prévoir la forme de la densité d'états‡.

---

† $K^+(0)\, K(t)$ apparaît comme un terme de phase (de Gennes et Tinkham 1964) $\exp[i\phi(t)]$, où $\phi(t) = 2e/c \int_0^t \mathbf{A}\, d\mathbf{l}$ (l'intégrale est prise sur la trajectoire des électrons).

‡ Pour une discussion du cas 'propre', voir Orsay Group on Superconductivity, 1966, *Phys. Mat. Cond.* (à paraitre).

Remarque 2 : La justification que nous venons de donner d'une SSBI n'est valable que pour un matériau semi-infini. Dans le cas d'un film, la valeur limite

$$\lim_{t\to\infty} \langle \Delta^+(0)\,\Delta(t)\rangle = |\bar{\Delta}|^2 \neq 0$$

représente la moyenne prise sur tout le film.

De Gennes et Mauro (1965) ont appliqué ces remarques à l'étude de la densité d'états de matériaux Normal (non magnétique) et Supraconducteur superposés. Ils ont montré que, pour des films d'épaisseur finie en champ nul, la densité d'états n'était pas sans bande interdite à cause du terme $|\bar{\Delta}|^2 \neq 0$ (la moyenne est prise, cette fois, sur les deux films).

(ii) *supraconducteurs 'sales' pour H peu inférieur à* H_{max} : On peut prévoir qualitativement la SSBI, pour tous les matériaux de deuxième espèce en champ élevé, par un argument thermodynamique (Gorter *et al.* 1964) : la transition pour $H = H_{max}$ est du second ordre et la chaleur spécifique aux basses températures doit donc contenir un terme proportionnel à T. Ceci suggère l'existence d'excitations très près du niveau de Fermi, donc d'une SSBI.

Etudions d'abord la fonction $f(\mathbf{r}_1\,\mathbf{r}_2\,t)$ (2.31) :

(*a*) *en champ nul*

$$(K(t) = K(0),\ K^+(0)\,K(t) = K^2 = 1)$$

f considéré comme une fonction de $\mathbf{r}_2$ représente simplement la loi de répartition au temps T d'un électron du métal normal parti du point $\mathbf{r}_1$ au temps 0. Cette répartition est donnée, pour un matériau sale, par une loi de diffusion :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D\,\nabla_r^2\, f \quad (t>0). \qquad (2.35)$$

(*b*) *en champ fini*, on peut montrer (de Gennes 1964 a, de Gennes et Tinkham 1964) que le seul effet du facteur $K^+(0)\,K(t)$ dans (2.31) est de modifier (2.35) par l'inclusion du potentiel vecteur $\mathbf{A}$:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D\left(\nabla_r - \frac{2ie\mathbf{A}}{\hbar c}\right)^2 f \quad (t>0). \qquad (2.36)$$

Il est commode, à ce stade, d'utiliser les fonctions propres u_p de l'opérateur $D(\nabla - (2ie\mathbf{A})/(\hbar c))^2$ définies par ((2.34), (2.35)).

En fonction de u_p, on a simplement :

$$f(\mathbf{r}_1\,\mathbf{r}_2\,t) = \sum_p u_p(\mathbf{r}_1)\,u_p^*(\mathbf{r}_2)\exp(-\epsilon_p|t|). \qquad (2.37)$$

Cette forme satisfait à la condition initiale $f(\mathbf{r}_1\,\mathbf{r}_2\,0) = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$.

Revenons à l'expression de $g(\mathbf{r}_1\,\mathbf{r}_2\,t)$. Nous avons à calculer

$$\int f(\mathbf{r}_1\,\mathbf{r}_2\,t)\,\Delta^*(\mathbf{r}_1)\,\Delta(\mathbf{r}_2)\,d\mathbf{r}_1\,d\mathbf{r}_2.$$

$\Delta(\mathbf{r})$ est proportionnel à $u_0(\mathbf{r})$ d'après ((2.18) et (2.20)). Comme les fonctions propres u_p sont orthogonales, il ne reste dans l'expression de f que le terme $p=0$, et g se met sous la forme $|\Delta|^2\exp(-\epsilon_0|t|)$.

Nous trouvons de nouveau un comportement 'ergodique markoffien' avec un temps caractéristique

$$\tau_\kappa = \frac{\hbar}{\epsilon_0(H)}.$$

Au voisinage de la transition ($H = H_{\max}$), nous avons (voir § 2.2.1 (d)) :

$$\epsilon_0(H) \simeq \epsilon_0(H_{\max}) = \frac{\hbar}{\tau(T)}$$

où $\tau(T)$ est défini par (2.13).

Donc le temps caractéristique est finalement *fonction de T seul.*

Par analogie avec le cas (c), nous tirons la forme de la densité d'états de SEM :

$$E_n = |\epsilon_n| \left[1 + \frac{2|\Delta|^2}{(2\epsilon_n)^2 + \left(\frac{\hbar}{\tau(T)}\right)^2} \right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2.38)$$

Elle reste valable tant que $\Delta\tau/\hbar < 1$.

L'analyse résumée ci-dessus a été développée plus en détail par de Gennes (1964 a) qui a calculé la densité *locale* d'états en chaque point. Son résultat est la généralisation naturelle de (2.38) et

$$\frac{N(\mathbf{r}, E)}{N_n(0)} = 1 + \frac{2\,|\Delta(\mathbf{r})|^2\,(\tau(T))^2}{\hbar^2} \frac{\left(2E\frac{\tau(T)}{\hbar}\right)^2 - 1}{\left[\left(2E\frac{\tau(T)}{\hbar}\right)^2 + 1\right]^2}. \qquad (2.39)$$

$N_n(0)$ est la densité d'états du matériau normal, supposée constante et égale à sa valeur pour $\Delta = 0$.

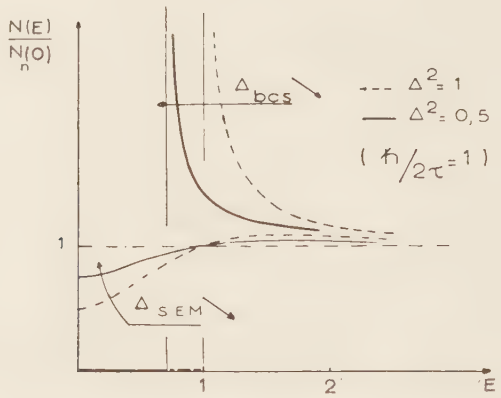
2.3.3. *Forme de la densité d'etats de 'supraconductivité ergodique markoffienne' (SEM)*

La courbe représentative de $N(E)/N_n(0)$ est donnée fig. II.5. On remarque qu'il n'y a pas de bande interdite, mais on observe un appauvrissement en états disponibles dans un domaine d'énergie $\hbar/2\tau$ de part et d'autre du niveau de Fermi. Ces états se trouvent accumulés à l'extérieur de ce domaine comme dans le cas BCS. A température finie, les excitations thermiques suppriment l'effet de la discontinuité de la bande interdite dans ce dernier cas. L'allure d'une caractéristique tunnel ne sera pas qualitativement très différente dans le cas de SEM et BCS.

La relation (2.39) relie les valeurs de Δ et de N prises au même point $\mathbf{r}$. Ce résultat peut surprendre. On s'attendrait à une relation faisant intervenir les valeurs de $\Delta(\mathbf{r})$ dans un domaine d'extension ξ autour de $\mathbf{r}$. Ces contributions existent, mais elles peuvent être exprimées (voir éqn. (III.10), de Gennes 1964 a) en fonction de la valeur de Δ en $\mathbf{r}$.

Une expérience d'effet tunnel en champ élevé doit donc permettre de mesurer la valeur de $\Delta(\mathbf{r})$ à la surface de l'échantillon où se trouve la jonction. Nos calculs en §§ 2.1 et 2.2 anticipaient ce résultat. Nous nous attendons à ce que, en champ perpendiculaire, l'effet tunnel 'voie' la moyenne $|\Delta(\mathbf{r})|$ prise sur l'intersection de la structure tourbillonnaire avec cette surface (fig. II.3) et en champ parallèle la valeur du paramètre d'ordre sur cette surface (fig. II.2).

Fig. II.5



Densité d'états BCS (1.20) et de SEM (2.39) rapportées à la valeur à l'état normal $N_n(0)$. Une diminution de Δ contracte l'échelle des énergies E dans le premier cas. Elle n'affecte que 'l'amplitude' $\dfrac{N_n(0)}{N(E)-N_n(0)}$ dans le cas de la SEM.

La déviation, $(N(E)-N_n(0))/(N_n(0))$, de la courbe de densité d'états par rapport à sa valeur normale est proportionnelle à $|\Delta|^2$. $|\Delta|^2$ contrôle bien 'l'amplitude' de la supraconductivité résiduelle.

'L'échelle des énergies', sur lesquelles la densité d'états est perturbée par rapport à l'état normal, est donnée par $\hbar/(\tau(T)) = \epsilon_0(H)$. L'état supraconducteur ne modifie pas cette échelle (tant que $\Delta_0 \ll \epsilon_0$).

Ce comportement est tout à fait différent de celui d'un supraconducteur BCS. Dans ce cas, une modification de Δ affecte 'l'échelle des énergies'.

(L'effet d'une diminution du paramètre Δ, dans les deux cas SEM et BCS, est schématisé sur la fig. II.5)

Aux énergies grandes devant $\hbar/\tau$, $(N(E))/(N_n(0)) \to 1 + \Delta^2/2E^2$, c'est-à-dire vers la forme asymptotique BCS, ce qui est apparent fig. II.5. L'information obtenue par $D(V)$ est une moyenne de $(N(E))/(N_n(0))$ sur une largeur kT. Des mesures faites à des températures telles que $kT \gg \hbar/\tau$ *ne peuvent pas donner d'information sur la présence ou l'absence de SEM*†.

† On voit fig. IV. 9 les courbes $D(V)$ pour un supraconducteur dans l'état BCS (courbe 1) et l'état SEM (courbe 5) près de T_c. Ces courbes sont très voisines, mais on a dans ce cas $kT = 3{,}5\,\hbar/\tau$. La différence de comportement est beaucoup plus nette aux températures réduites faibles, où $\hbar/\tau \sim kT_c \gg kT$.

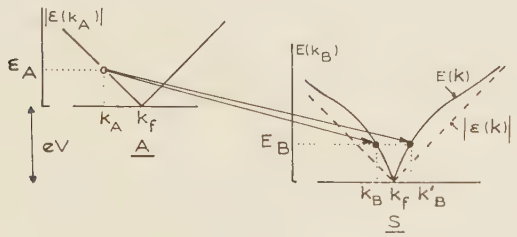
Enfin, le développement limité $E(\epsilon)$ et la densité d'états (2.39) sont valables tant que $(\Delta\tau_\kappa(H))/\hbar < 1$. Nous étudierons expérimentalement cette condition qui s'exprime par $(H_{\max} - H)/H_{\max}$ petit.

On a porté sur le diagramme en $1/\tau_\kappa$, T (fig. II.7) les domaines d'existence de l'état normal N, de l'état de SSBI (avec le comportement limite SEM) et l'état BCS. La courbe limite entre l'état N et SEM est donnée par $\tau_\kappa = \tau(T)$†. On ne connaît pas de façon sûre la limite entre les domaines de supraconductivité avec et sans bande interdite. Dans les matériaux sales, cette limite correspond probablement à la première pénétration de lignes de tourbillons, c'est-à-dire à $H = H_{c1}$ pour le matériau massif.

2.3.4. *Calcul des caractéristiques tunnel en SEM*

(*a*) On peut représenter commodément (Schrieffer 1964) l'effet tunnel entre le métal normal A et le supraconducteur (en SEM) B à l'aide du diagramme fig. II.6 : $|\epsilon(k)|_A$ et $E(k)_B$, obtenu à partir de (2.32), représentent les énergies des quasi-particules dans A et B au voisinage des niveaux de Fermi ($k = k_F$). En présence de la tension V appliquée, une quasi-particule d'énergie $|\epsilon_A|$ passe par effet tunnel dans un état de quasi-particule k_B d'énergie E_B donnée ($\epsilon_A + E_B = eV$). On peut montrer, en utilisant le fait qu'il y a deux états finaux de quasi-particules possibles k_F et k_F' ($\epsilon_{k_F} = -\epsilon_{k_F'}$) et en utilisant la forme des facteurs de cohérence u_n et v_n

Fig. II.6

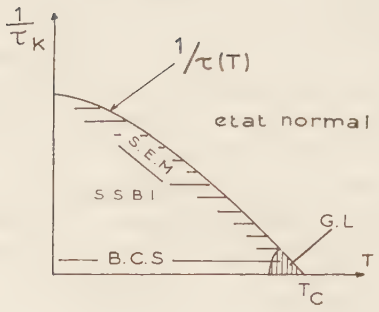


Energie des quasi-particules dans le métal normal A $|\epsilon(k)|_A$ et dans l'état de SEM, $E(k)_B$, au voisinage immédiat de leurs niveaux de Fermi ($k = k_F$). En présence de la tension V appliquée, les transferts de quasi-particules $k_A \to k_B$, $k_A \to k_B'$ conservent l'énergie. L'état de SEM est bien un état sans bande interdite (pour $k_B = k_F$, $E(k)_B = 0$).

---

† Un diagramme équivalent est obtenu en remplaçant $1/\tau_\kappa$ par la valeur H du champ appliqué. La courbe limite entre l'état N et l'état de SEM est donnée par : $H = H_{\max}(T)$. Pour un matériau massif, par exemple, $H_{\max} = H_{c2} = \phi_0/(2\pi\, D\, \tau(T))$.

Fig. II.7



Domaines d'existence des états de supraconductivité BCS, de SSBI (avec le comportement limite SEM) et de l'état normal. τ_κ est le temps—lié aux interactions magnétiques—qui limite la durée de vie des paires. GL représente le domaine de validité des équations de Ginzburg–Landau.

(2.28), que le théorème de Cohen *et al.* (1962) (voir § 1.2) doit s'appliquer et que :

$$I_s(V) = \frac{C}{e}\int \frac{N_{sB}(E)}{N_n(0)}\,[f(E+eV)-f(E)]\,dE$$

garde la forme (1.19). $N_{sB}(E)/N_n(0)$ est la densité d'états en SEM (2.39).

Pour $H \to H_{max}$, $(N_{sB}(E)/N_n(0)) \to 1$ et la caractéristique $I_s(V)$ tend continûment vers la caractéristique ohmique à l'état normal $I_n(V)$.

(*b*) Nous utilisons dans nos expériences (voir §§ 3 et 4) le tracé de deux types de courbes qui montrent, d'une façon sensible, la supraconductivité résiduelle :

$$G(V) = [I_n(V) - I_s(V)]\,\frac{V}{I_n(V)}, \quad \ldots\ldots \quad (2.40)$$

et

$$D(V) = \frac{dI_s(V)}{dV}\left(\frac{V}{I_n(V)}\right) = 1 - \frac{dG}{dV} \quad \ldots\ldots \quad (2.41)$$

où $I_s(V)$ et $I_n(V)$ sont donnés par (1.19) et (1.21).

On a :

$$\delta N(E) = N_s(E) - N_n(0) = N_n(0)\,\frac{|\Delta|^2\tau^2}{\hbar^2}\,\frac{\left(2E\frac{\tau}{\hbar}\right)^2 - 1}{\left[\left(2E\frac{\tau}{\hbar}\right)^2 + 1\right]^2}$$

$$= N_n(0)\,|\Delta|^2\left[\frac{1}{\left(2iE + \frac{\hbar}{\tau}\right)^2} + \frac{1}{\left(-2iE + \frac{\hbar}{\tau}\right)^2}\right].$$

On en déduit

$$\delta(I(V)) = I_s(V) - I_n(V) = C[G(0) - G(V)]$$

avec

$$G(V) = -\frac{|\Delta|^2}{4e}\int dE\left[f(E+eV) - \frac{1}{2}\right]\left[\frac{1}{\left(E+\frac{i\hbar}{2\tau}\right)^2} + \frac{1}{\left(E-\frac{i\hbar}{2\tau}\right)^2}\right].$$

On utilise la relation suivante pour la fonction de Fermi $f(E+eV)$:

$$f(E+eV) - \frac{1}{2} = -kT\sum_{\omega}\frac{1}{E+eV-i\hbar\omega} \quad (\omega = (2n+1)\pi kT, n \text{ entier}).$$

On obtient alors $G(V)$ par un calcul de résidus :

$$G(V) = -\frac{|\Delta|^2}{4e}\frac{i}{2\pi kT}\sum_{n\geq 0}\left[\frac{1}{\left(n+\frac{1}{2}+a-ib\right)^2} - \frac{1}{\left(n+\frac{1}{2}+a+ib\right)^2}\right]$$

ou, en utilisant la définition de la fonction ψ_2 de la variable complexe $Z = A + iB$:

$$\psi_2(Z) = \sum_{n\geq 0}\frac{1}{(n+Z)^2},$$

$$G(V) = \frac{|\Delta|^2}{4\pi kTe}\operatorname{Im}\psi_2\left(\frac{1}{2}+a-ib\right). \qquad (2.24)$$

Dans ces expressions, on a utilisé les variables sans dimension :

$$a = \frac{\hbar}{4\pi k\tau T}, \qquad (2.43)$$

$$b = \frac{eV}{2\pi kT}. \qquad (2.44)$$

On peut vérifier que $G(V)$ correspond à la définition (2.40). En effet :

$$\delta I(V) = C[G(0) - G(V)] = -\frac{I_n(V)}{V}G(V) = I_s(V) - I_n(V)$$

car $G(0) = 0$. On peut alors calculer dG/dV :

$$\frac{dG}{dV} = \frac{|\Delta|^2}{4\pi kTe}\operatorname{Im}\left[-\frac{ie}{2\pi kT}\frac{d\psi_2(Z)}{dZ}\right]$$

$$= -\frac{|\Delta|^2}{8\pi^2k^2T^2}\operatorname{Re}\psi_3(Z).$$

D'où :

$$D(V) = 1 + \frac{|\Delta|^2}{8\pi^2 k^2 T^2} \operatorname{Re} \psi_3 \left(\frac{1}{2} + a - ib \right) \tag{2.45}$$

avec

$$\psi_3(Z) = -2 \sum_{n \geq 0} \frac{1}{(n+Z)^3} .$$

Nous utiliserons ces expressions de $G(V)$ et $D(V)$ pour comparer avec nos résultats experimentaux. Les fonctions $\operatorname{Im} \psi_2(Z)$ et $\operatorname{Re} \psi_3(Z)$ ont été calculées sur Univac 1107 pour des valeurs :

$0 \leqslant a < 1$ correspondant à $1 \geqslant T/T_c > 0{,}12$,

$0 \leqslant b < 6$ correspondant, à 4,2°K, à $0 \leqslant V < 13$ mv,
à 1°K, à $0 \leqslant V < 3{,}3$ mv,

ce qui était largement suffisant pour notre étude.

§ 3. Techniques Expérimentales

Nous avons utilisé dans cette étude des jonctions dans une géométrie représentée fig. I.1. Nous décrirons d'abord (§ 3.1) la préparation des films, les mesures de contrôle effectuées sur eux (épaisseur, résistance) et leurs propriétés générales. Nous discuterons ensuite la préparation de la 'barrière' isolante et ses propriétés (§ 3.2). Enfin nous indiquerons les techniques expérimentales que nous avons utilisées (§ 3.3).

Nous nous attacherons à décrire les particularités techniques que présente l'effet tunnel sur des alliages supraconducteurs en présence de champs magnétiques élevés. (Nous ne discuterons la SEM qu'en § 4.)

3.1. *Films Minces Évaporés*

3.1.1. *Méthode d'obtention des films*

Evaporateur : Les films utilisés dans ce travail ont été préparés dans un évaporateur commercial (TR7 H.V. Seavom) : Son vide limite est de $1{,}5 \times 10^{-7}$ Torr et la pression pendant les évaporations reste $< 2 \times 10^{-6}$ Torr. Le matériau des films est évaporé à partir de creusets chauffés par effet Joule, les creusets étant choisis suivant les normes habituelles (Holland 1961). On peut disposer quatre creusets dans la cloche d'évaporation.

Dans cette enceinte se trouve le dispositif qui porte les échantillons et les caches délimitant la géométrie des films évaporés. Le système de changeur de caches sera décrit par ailleurs (Martinet 1966). Nous n'en donnons ici que les caractéristiques propres à cette étude :

Nous pouvons préparer dans un même cycle d'évaporation (sans avoir à 'casser le vide' dans la cloche) 8 plaquettes-échantillons sur lesquelles on peut évaporer 3 films successifs (dans des géométries différentes) : films de

largeur variable évaporés en croix (fig. I.1), films isolés (en π) pour les mesures de contrôle.

Les bords des caches sont taillés en biseau ; leur distance aux plaquettes est très inférieure à la largeur L des films. Cette précaution est indispensable : les films de Pb et In ont souvent des bords diffus à cause de la grande mobilité des molécules évaporées. Les transitions en champ parallèle sont alors très étalées et l'étude de la supraconductivité au voisinage de H_{max} practiquement impossible. Nous pouvons obtenir la variation d'épaisseur des bords des films sur 1/100 mm de largeur.

Supports des films : Nous utilisons des plaquettes de microscope (20 × 30 mm). On obtient une surface de substrat plus régulière en le recouvrant d'une couche de 2000 Å de SiO juste avant les dépôts conducteurs : l'état de surface des films évaporés est alors nettement amélioré. Un film de Sn évaporé sur SiO a un aspect plus brillant qu'un film évaporé sur du verre. De plus l'épaisseur limite au-dessus de laquelle un film devient continu (voir § 3.1.3 *c*) est abaissée.

3.1.2. *Mesures de contrôle*

Mesure par quartz. On contrôle la croissance des films pendant l'évaporation [et pendant la phase d'oxydation (§ 3.2.1)] par la variation de fréquence propre, $-\Delta F$, d'un quartz témoin situé dans l'évaporateur. On a $\Delta F = \rho d$ (ρ densité du matériau déposé sur le quartz, d son épaisseur en Å). Cette mesure est très sensible. Mais pour en déduire une mesure d'épaisseur des films il faut faire intervenir un facteur de correction géométrique (mal contrôlé) car le quartz témoin et les échantillons occupent des positions différentes dans le flux d'évaporation. Nous ne mesurons donc pas les épaisseurs par cette méthode.

Mesures optiques. On mesure la hauteur de la marche d'épaisseur d produite au bord d'un film à partir du déplacement de franges d'égale épaisseur produites en lumière monochromatique (longueur d'onde λ). Le déplacement de la frange centrale (noire) mesuré en nombre de franges n est déterminé à $\pm 5\%$. L'épaisseur $d_{opt.} = n(\lambda/2)$ d'un film de 1 μ est ainsi mesurée à quelques % près.

Résistance des films, R : Ces mesures ne sont pas faites sur les films des jonctions pour lesquels le facteur géométrique est mal connu, mais sur des films témoins évaporés simultanément. Nous utilisons ces mesures soit pour contrôler les mesures d'épaisseur optique (voir § 3.1.3 *c*) soit pour mesurer la conductivité de nos films (en utilisant les valeurs de $d_{opt.}$).

Nous repérons directement le taux d'impureté des films par la mesure de leur rapport de résistivité : $R.R. = R_{300°K}/R_{résiduel}$†.

---

† Le libre parcours moyen $l_{rés.}$ était très inférieur à l'épaisseur d pour tous les films (Al et alliages) utilisés dans cette étude, et les valeurs mesurées de conductivité à peu près indépendantes de la présence des surfaces limites.

3.1.3. *Propriétés générales des films d'alliage*

(*a*) On *prépare les alliages* à partir de produits purs (J.M. spec. pur) dans un four à induction sous atmosphère d'argon. L'alliage homogénéisé avec soin est mis sous forme d'un cylindre. On mesure sa résistivité à plusieurs températures à l'aide d'un dispositif (Deutscher et Burger 1965) utilisant l'effet de peau normal. On prend dans ce barreau les morceaux que l'on évapore à partir d'*un seul creuset*. On prend soin :

(1) de laisser le creuset découvert pendant toute l'évaporation et d'évaporer tout son contenu (la concentration globale du film est alors à peu près celle de l'alliage de départ).

(2) d'évaporer rapidement. Dans le cas limite des évaporations 'flash', on laisse tomber l'alliage sur le creuset très chaud d'où il s'évapore instantanément.

(3) d'évaporer un alliage monophase. Nous avons utilisé des alliages **Sn** In 4 à 6% at., **In** Bi 1 à 2% at., **Pb** Bi 2 à 10% at. Ces concentrations sont inférieures aux limites de solubilité de ces alliages à 300°K.

(*b*) *Nous contrôlons l'homogénéité* de ces alliages de plusieurs façons.

(1) Nous pouvons couvrir et découvrir les plaquettes pendant une même évaporation à l'aide d'un cache supplémentaire. On peut ainsi fractionner l'évaporation : nous caractérisons les films correspondants par leur R.R., T_c et H_{max} et pouvons obtenir la loi d'évaporation du solvant et du soluté. Par exemple les deux composants des alliages **Pb** Bi s'évaporent simultanément avec la concentration de l'alliage de départ (Holland 1961) ; c'est donc un alliage simple à évaporer. Par contre le soluté s'évapore en premier dans les alliages **Sn** In et **In** Bi.

(2) Dans ces deux cas, la diffusion se fait rapidement sur l'épaisseur du film ($d = 10^3$ à 10^4 Å) : Nous avons évaporé simultanément sur des plaquettes, situées à des distances différentes, des films d'alliage qui étaient donc d'épaisseurs différentes. Les rapports de résistivité étaient les mêmes. Ceci serait très improbable s'il y avait des gradients de concentration dans l'épaisseur. La valeur de R.R. ne varie d'ailleurs pas pour des temps de vieillissement très différents.

(3) Les valeurs de résistivité résiduelle sont égales, à 10% près, à celles de l'alliage de départ. (La concentration du film évaporé peut être légèrement différente de celle de cet alliage, les deux constituants ne s'évaporant pas de la même façon.) La concentration indiquée pour les films évaporés est celle de l'alliage de départ ; elle n'est pas utilisée directement : Nous mesurons sur *chaque* échantillon l'ensemble des résultats nécessaires à l'interprétation des expériences d'effet tunnel.

Nous donnons (fig. III.5) un ensemble de résultats de champs critiques H_{c3} et de T_c pour divers films d'alliage **In** Bi 1 à 2%. Les résultats exprimés en fonction du R.R., sont en excellent accord entre eux.

(4) Pour tous les films 'épais' ($d/\xi(T) \gg 1$) de 2ème espèce que nous avons utilisés $H_{c3}/H_{c2} = 1{,}8 \pm 0{,}10$. Si la concentration en soluté était par

exemple beaucoup plus grande dans une couche d'épaisseur $d \sim \xi(T)$ près de la jonction on aurait un rapport beaucoup plus élevé que la valeur théorique 1,69.

(*c*) *Continuité des films.* Les films les plus minces recristallisent facilement et leur surface est irrégulière : Les mesures d'épaisseurs résistives sont différentes (à cause du facteur géométrique lié à d) des mesures optiques. Nous définissons l'épaisseur critique d_{cr} comme celle pour laquelle les mesures résistives donnent une valeur de d inférieure de 10% à d_{opt}. Pour $d_{opt} = 0{,}7\ d_{cr}$ environ, les films ne sont d'ailleurs plus conducteurs. Pour les films de **Sn**In évaporés à 300° K sur un support recouvert de SiO, $d_{cr} = 1000$ Å. Nous utilisons, pour les expériences sur films 'minces', des épaisseurs $d \gtrsim d_{cr}$. La condition $d < \xi(T)$ est vérifiée dans un domaine de température $0{,}8 < T/T_c < 1$. L'épaisseur critique des films d'**In**Bi est élevée ($d_{cr} = 3000$ Å) : ceci limite la possibilité d'utilisation de films 'minces' de cet alliage.

(Les expériences sur films 'épais' des divers alliages ont été faites avec des épaisseurs $d \sim 1\ \mu$.)

3.2. *Réalisation et Propriétés de la 'Barrière' Isolante*

Remarque préliminaire. Nous pouvons mesurer l'épaisseur des couches isolantes de plusieurs façons : par 'pesée' à l'aide d'un quartz ; en déterminant la quantité d'O_2 qui a réagi lors de la formation d'une couche d'oxyde (§ 3.2.1). Nous avons aussi mesuré la capacité C des jonctions. Pour des jonctions épaisses ($R \sim 1$ MΩ/mm²) elle est de l'ordre de 10^4 pF. Mais pour les jonctions plus minces que nous utilisons plutôt ($R \sim 1\ \Omega$/mm²), l'angle de perte est très grand ($R \propto \exp\sqrt{(\alpha d_I)}$ varie plus vite avec d_I que C) et les mesures de C ne sont pas possibles. De toutes façons ces mesures sont indirectes ; elles supposent que les propriétés de l'isolant (densité, constante diélectrique) sont celles du matériau massif. Aussi nous caractériserons plutôt les jonctions par leur résistance à l'état normal.

3.2.1. *Méthodes de préparation*

Depuis les premières expériences de Giaever, de nombreuses méthodes d'obtention de couches minces isolantes ont été proposées :

Certaines utilisent l'évaporation d'un film intermédiaire très mince *isolant* (BaF_2 (Zavaritskii 1962)) ou d'un film très mince *conducteur oxydé ensuite complétement* (Al (Taylor 1963)) : il est en fait difficile d'obtenir un film continu d'épaisseur $d_I = 10$ à 50 Å ; ces méthodes qui permettraient de réaliser des jonctions entre deux matériaux quelconques ont été peu utilisées.

On peut aussi déposer des *couches monomoléculaires* de stéarate de baryum (Shapiro *et al.* 1962) préparées par la méthode de Langmuir (Miles et McMahon 1961) ; on obtient des couches d'épaisseur très constante

($d = 24$ Å pour une couche orientée). Mais il est très difficile d'obtenir une couche sans trou.

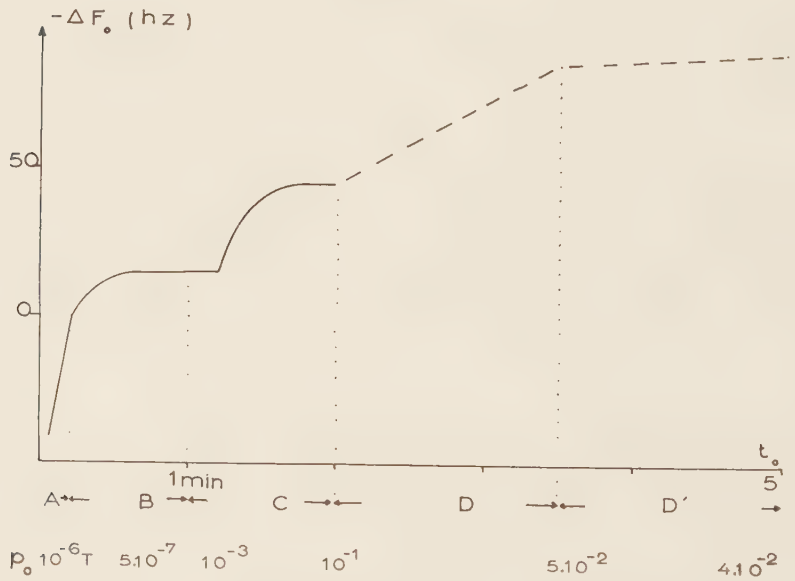
On peut utiliser la couche d'*oxyde formée sur un premier dépôt*: Al se prête particulièrement bien à la préparation de couches isolantes d'Al_2O_3 d'épaisseur variable (Fisher et Giaever 1961). Mais les résistances obtenues pour des conditions apparemment identiques varient d'une expérience (et d'un expérimentateur !) à l'autre. Nous avons trouvé, de plus, qu'elles variaient assez rapidement dans le temps.

Nous décrirons plus en détail la méthode que nous avons utilisée (Adkins, communication privée, Miles et Smith 1963) et qui nous a donné d'une façon reproductible des résistances de jonction de valeur contrôlée (ce qui était nécessaire pour cette étude (voir § 3.2.2 *b*).

Oxydation anodique en phase gazeuse

Après la fin de l'évaporation du premier film d'Al† ($d = 1000$ Å) nous faisons une rentrée d'O_2 sec dans la cloche d'évaporation jusqu'à une pression p_0 comprise entre 5×10^{-2} et 1×10^{-1} Torr. Nous créons ensuite une effluve entre une électrode (boucle d'Al pur) portée à un potentiel V_0 de l'ordre de -300 v et la masse constituée par les parties métalliques de

Fig. III.1



Oxydation anodique en phase gazeuse ($\Delta F = -50$ Hz représente un accroissement de la couche d'oxyde de 10 Å). $t_0 = 15$ sec: fin de l'évaporation; phases B et C: oxydation naturelle de l'Al; phases D et D': oxydation en présence d'une effluve ($V_0 = 300$ v). (La mesure de fréquence F n'est pas possible pendant cette opération.)

† Nous avons également utilisé cette méthode avec Pb et Sn.

l'évaporateur. Les films à oxyder sont isolés. En modifiant le temps de l'effluve t_0 (~ 1 min), p_0 et V_0 (le courant de l'effluve i_0 est fonction de p_0 et de V_0), on peut contrôler la résistance de la jonction.

Nous décrivons une expérience typique (fig. III.1) qui permet d'étudier les mécanismes de cette oxydation.

Immédiatement après l'évaporation d'Al (phase A), on observe une variation de fréquence ΔF_B † $= -15$ Hz dûe à une première oxydation. Celle-ci se produit même sous un vide de 1×10^{-6} Torr‡. (Dans d'autres cas cet effet est masqué par la relaxation thermique du quartz qui conduit à une augmentation de fréquence et ne peut être confondue avec l'oxydation.)

Pendant la *remontée de pression* d'O_2 (C) on observe une nouvelle variation $\Delta F_C = -30$ Hz. ΔF_B et ΔF_C correspondant à la loi de variation parabolique de l'épaisseur d'alumine prévue par la théorie de Mott et Cabrera et observée expérimentalement (Eley et Wilkinson 1959). Ces valeurs sont d'autant plus grandes que le film d'Al est plus pur. Par contre, pour un film évaporé sous mauvais vide (R.R. = 3 à 4), on n'observe aucune variation de fréquence dans les phases B et C.

On *isole l'enceinte* et on procède à *l'effluvage* (phases D et D') qui donne lieu à une nouvelle variation $\Delta F_D = -40$ Hz. Au delà d'une minute, la variation devient beaucoup plus lente. Nous pensons que ΔF_D résulte de la superposition d'un terme faible dû à la pulvérisation cathodique d'alumine à partir de la cathode d'Al (qui contribute seul à $\Delta F_{D'}$) et d'une oxydation anodique qui conduit à une saturation. Miles et Smith (1963) ont d'ailleurs obtenu des couches de plusieurs centaines d'Å en portant le film d'Al à oxyder à un potentiel positif par rapport à la masse. On peut aussi augmenter l'épaisseur en augmentant p_0 et V_0.

La qualité des jonctions ainsi préparées est peut-être dûe à l'action simultanée de l'oxydation et d'un bombardement ionique qui améliore la surface de la couche.

Pendant la phase D on observe une diminution de pression d'O_2, p_0, qui permet aussi de contrôler l'oxydation. La variation de p_0 indiquée fig. III.1 correspond à la formation de 20 Å d'alumine sur l'ensemble des parois où Al a été évaporé.

3.2.2. *Propriétés générales de la couche isolante*

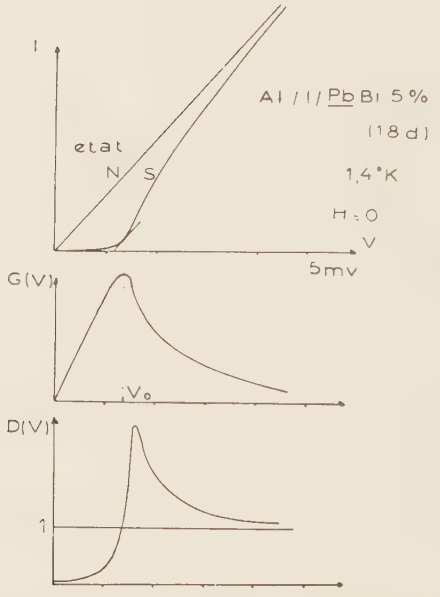
(*a*) Nous définissons comme 'bonnes' jonctions N/I/S celles qui, refroidies en champ nul en-dessous de la T_c du supraconducteur S, donnent une caractéristique d'effet tunnel en accord avec la forme prévue pour une densité d'états BCS§. Elles ont en général les comportements suivants :

† L'épaisseur d'oxyde formé sur un film d'Al mis à la pression atmosphérique est de 40 Å (Eley et Wilkinson 1959). Elle correspond à une variation de fréquence de -200 Hz. Ceci donne l'échelle des épaisseurs.

‡ Ceci peut expliquer certains résultats négatifs (Van Gurp 1963) d'effet de proximité entre un film d'Al et un film supraconducteur évaporé dessus.

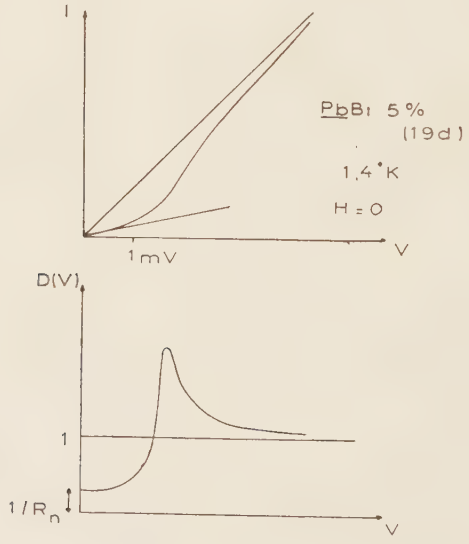
§ Nous négligeons les effets supplémentaires résiduels (tels que l'effet tunnel assisté par phonons (Rowell *et al.* 1963).

Fig. III.2



Caractéristiques comparées d'une ' bonne ' jonction en champ nul. L'état normal est représenté par les droites $D(V)=1$, $G(V)=0$ et $I_n(V)$ [N].

Fig. III.3



Caractéristiques d'une ' mauvaise ' jonction. Avec l'échelle choisie pour $D(V)$, la caractéristique $D(V)-1/R_n$ de (19 D) est à peu près identique à $D(V)$ de (18 D) (fig. III.2).

Leur résistance varie peu dans le *temps* : elle augmente dans un rapport inférieur à 10 sur plusieurs mois. (L'évolution des 'mauvaises' jonctions peut être rapide en particulier si le premier film d'Al a été déposé sous mauvais vide. Elle dépend alors du sens du courant de mesure appliqué. Cet effet a été décrit par ailleurs (Miles et Smith 1963).)

Tant que le film S reste à l'état normal, la résistance R des bonnes jonctions varie peu avec la *temperature* : l'effet tunnel est en effet indépendant de T. On observe une faible diminution de $R(\sim 10\%)$ entre 300°K et 90°K, probablement à cause de la diminution de l'effet thermoionique (Ermtage et Tantraporn 1962).

Les résistances de plusieurs *jonctions de même géométrie* préparées simultanément restent entre elles dans un rapport inférieur à 5. (Pour les 'mauvaises' jonctions, on peut avoir des rapports de 10^5.)

Valeur des résistances : (1) Les jonctions de faible résistance ($R < 5\ \Omega/\text{mm}^2$) sont en général bonnes : par exemple, nous avons utilisé une jonction Al/I/**Pb** Bi dont la résistance à l'état N était de $2 \times 10^{-5}\ \Omega$ ($S = 1\ \text{mm}^2$). La pente initiale de la caractéristique à l'état S ($T = 1{,}3$°K, $H = 0$), $dV/dI = 2/10\ \Omega$, a la valeur prévue pour une densité d'états BCS.

(2) Les jonctions de résistance intermédiaire ($5\ \Omega/\text{mm}^2 < R < 50\ \Omega/\text{mm}^2$) ont souvent une caractéristique analogue à celle présentée fig. III.3 pour une jonction Al/I/**Pb** Bi 5%. La forme de la courbe $D(V)$ est qualitativement semblable à celle d'une 'bonne' jonction (la caractéristique d'une 'bonne' jonction Al/I/**Pb** Bi 5% étudiée dans les mêmes conditions est donnée fig. III.2). On voit (avec l'échelle que nous avons choisie) que la caractéristique $D(V) - 1/R$) de la mauvaise' jonction est à peu près identique à $D(V)$ de la 'bonne' jonction.

(3) A la limite des jonctions très épaisses ($R \sim 1\ M\Omega/\text{mm}^2$), les caracteristiques tunnel sont ohmiques.

Ces trois comportements peuvent être expliqués par un modèle simple ; Nous supposons qu'on a en parallèle une résistance tunnel (donnant une 'bonne' caractéristique), $R_T \propto \exp \sqrt{(\alpha d_I)}$, et une résistance ohmique, $R_N \propto d_I$. Le rapport R_T/R_N sera d'autant plus grand—et la jonction meilleure—que d_I est plus faible ($R_T/R_N > 10^4$ pour la jonction 1). Le comportement de la jonction de la fig. III.3 s'explique par les deux termes R_M et R_T en parallèle. Enfin pour d_I élevé (~ 50 Å) $R_T/R_N \to 0$ et on tend vers un comportement ohmique.

(*b*) Il faut de plus que les jonctions soient 'utilisables' en champ magnétique élevé. Ceci va nous conduire à en limiter leur résistance et leur surface.

Résistance : Sa mesure n'est une mesure à 4 points que si la jonction est beaucoup plus résistante que la partie des films A et B en contact avec elle. Dans ce cas, les sens respectifs de I et V sont donnés fig. I.3 ; de telles jonctions sont dites 'positives'. Giaever, utilisant un modèle simplifié, à montré qu'on pouvait avoir une résistance 'negative' pour les jonctions peu résistantes. La jonction de résistance $2 \times 10^{-5}\ \Omega$, décrite plus haut, avait, à 300°K, une résistance de $-1/10\ \Omega$.

Elle est devenue 'positive' à basse température à cause de la diminution de résistance du film d'Al et du passage du film de **Pb** Bi à l'état supraconducteur. Elle est cependant 'inutilisable': au voisinage immédiat de H_{max}, la variation de la résistance en fonction du champ ou de la tension appliquée est due presque exclusivement à la transition du film de **Pb** Bi et non au comportement de SEM de la jonction elle-même.

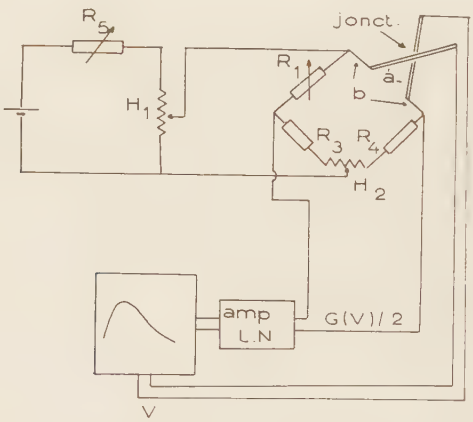
Nous évitons pour cette raison d'utiliser des résistances inférieures à 0,5 Ω (pour 1 mm²) ce qui est de l'ordre de grandeur de la résistance des films d'amenée (la partie des films en contact avec la jonction ne représente que 1/20 de cette résistance).

Surface: Nous voulons décrire des phénomènes superficiels. Il faut donc diminuer l'influence relative des bords de la jonction (partie hachurée de la fig. II.3) et utiliser des jonctions de grande surface. Ceci introduit des complications: Les jonctions larges présentent plus de risques de 'court-circuit'. De plus la contribution du terme tunnel à la résistance mesurée est plus faible que pour les jonctions étroites (la résistance parasite due aux films d'amenée est $\propto 1/L$. Ce terme diminue moins vite, quand la largeur L des films augmente, que la résistance tunnel $\propto 1/L^2$).

Ceci nous a amenés à limiter la surface des jonctions à une valeur $S = 1$ mm² pour laquelle les bords ne représentent que quelques % de S.

(*c*) En résumé, les contraintes imposées pour que l'on ait des jonctions 'bonnes' et 'utilisables' nous ont conduits à avoir des jonctions de surface donnée (1 mm²) dans un domaine limité de résistance ($0{,}5\ \Omega < R < 50\ \Omega$).

Fig. III.4



Pont de mesure de $G(V)$. On réalise $R_3 = R_4$ à l'aide de H_2. Le pont est ensuite équilibré à la valeur de la conductance normale $I_n(V)$, à l'aide de R_1. Quand $I_s(V) = I_n(V)$ on détecte dans la diagonale du pont un signal continu, $G(V)/2$, qui est amplifié dans un rapport 2 à 200 (ampli Leeds et Northrups 9835). On décrit la caractéristique $G(V)$ à l'aide de l'hélipot H_1.

On ne sépare pas dans cette mesure les variations possibles de résistance des films (*a*) et fils (*b*) d'amenée de courant.

3.3. *Mesures*

3.3.1. *Tracé des caractéristiques tunnel*

Nous décrivons un phénomène de supraconductivité résiduelle : aussi nous cherchons à amplifier la différence entre la caractéristique linéaire $I_n(V)$ et celle, dans le domaine de champs sous critiques, $I_s(V)$.

(*a*) Mesure par pont : On peut mesurer facilement la quantité

$$G(V) = (I_n(V) - I_s(V))V/I_n,$$

que nous avons calculée en (§ 2.3) dans le cas de SEM, grâce au dispositif représenté schématiquement sur la fig. III.4. On place la jonction R_x dans un bras d'un pont de Wheatstone ; le pont est équilibré, quand la conductance de la jonction a sa valeur normale $I_n(V)$, grâce à la résistance variable R_1. On a de plus $R_3 = R_4$ (à l'aide de H_2). Lorsque la conductance de la jonction (à l'état supraconducteur) est $I_s(V)$, le pont est déséquilibré : la tension aux bornes de la diagonale du pont est

$$V' = \frac{R_1 R_3}{R_1 + R_3}(I_n(V) - I_s(V)) = \frac{G(V)}{2}.$$

Ce signal continu est amplifié et enregistré avec la tension V sur un enregistreur xy. Cette méthode est simple et sensible : Pour un champ $H_{max} = 500$ gauss et $\Delta H = 50$ gauss, la déviation maximum enregistrée est de quelques centimètres.

En pratique, on équilibre le pont pour chaque valeur du champ H en se plaçant à une tension $V_1 \sim 10$ mv (l'erreur introduite par l'approximation $I_s(V_1) = I_n(V_1)$ est de l'ordre de 5/100, à V_0 (fig. III.2). Cependant on ne distingue pas dans la résistance le terme dû à la jonction de celui dû aux films d'amenée de courant (*a*) : La transition du film supraconducteur donne une variation parasite de $G(V)$ très importante. On est limité, pour cette raison, à des champs $H < 0{,}9 H_{max}$.

(*b*) Différentiateur. Nous avons aussi utilisé un système, décrit par ailleurs (Gaudefroy *et al.* 1966), qui mesure la conductance différentielle : On superpose au courant continu I_0 à travers la jonction une faible composante alternative dI_0 et on détecte une tension dV_0 à la même fréquence entre les deux autres bornes de la jonction. Un asservissement permet de varier dI_0 de façon à garder $|dV_0|$ constant. $|dI_0|$ donne une mesure précise de la conductance différentielle $D(V)$ tant que $dV_0 < kT$ (voir discussion des formules (1.22, 23)).

Cette méthode permet de supprimer l'influence des films d'amenée, mais elle est d'une mise au point plus délicate que celle utilisant un pont de Wheatstone. De plus $D(V)$ est obtenu moins directement que $G(V)$ dans les calculs de SEM (§ 2.3) (de Gennes et Mauro 1965).

Nous utiliserons ultérieurement l'un et l'autre tracés. Nous avons montré sur la fig. III.2 la correspondance entre les déterminations de $I(V)$, $G(V)$ et $D(V)$ pour un échantillon de **Pb** Bi 5%.

3.3.2. *Cryogénie*

Nous utilisons un cryostat à He^4 cylindrique en acier inox. Les échantillons sont placés verticalement dans le bain d'hélium. On obtient, par pompage primaire, des températures $1{,}25°K < T < 4{,}2°K$ (le film d'Al est toujours à l'état normal dans ces expériences d'effet tunnel).

3.3.3. *Champ magnétique*

Les champs sont obtenus à l'aide d'un électroaimant. Ceci nous permet de mesurer à la suite les caractéristiques tunnel pour diverses orientations du champ. Le champ maximum de 7000 gauss est supérieur aux champs critiques H_{max} de tous les alliages que nous avons utilisés.

§ 4. Resultats et Discussion

Nous discutons dans un premier chapitre (§ 4.1) les résultats généraux obtenus sur les films d'alliages supraconducteurs: conductivité dans la phase normale, T_c, champs critiques H_{max}, et paramètre κ de GL. En § 4.2 nous montrons, à partir de nos caractéristiques d'effet tunnel, l'existence d'une SEM en champ fort. Nour tirerons aussi, de l'étude détaillée des caractéristiques, des informations utiles sur la valeur du potentiel de paires à la surface du spécimen. Nous donnons en § 4.3 un certain nombre d'expériences annexes qui pourraient donner lieu à des développements ultérieurs intéressants. Enfin, nous présentons nos conclusions (§ 4.4).

4.1. *Caractéristiques Fondamentales*

Nous présentons sur le tableau 1 un ensemble de résultats obtenus sur plusieurs films d'alliages différents. Les pourcentages atomiques indiqués sont ceux de l'alliage de départ et ne peuvent être utilisés directement pour une comparaison avec d'autres résultats. Nous comparons entre elles les propriétés supraconductrices d'alliages (caractérisés par leur résistivité résiduelle): H_{max}, T_c, profondeur de pénétration (pour **Sn** In: voir Burger *et al.* (1965 a) une discussion de ce cas).

4.1.1. *Conductivité à l'état normal*

Comme nous l'avons vu dans le § 2 la connaissance du coefficient de diffusion des électrons de conduction dans la phase normale, D, permet l'étude à toutes températures d'un supraconducteur sale pour des champs voisins de H_{max}. D est lié à la conductivité à l'état normal σ par la relation (2.16):

$$\frac{1}{\rho_{rés.}} = \sigma_{rés.} = 2N_n(0)D_\rho e^2. \qquad . \ . \ . \ . \ . \ . \quad (4.1)$$

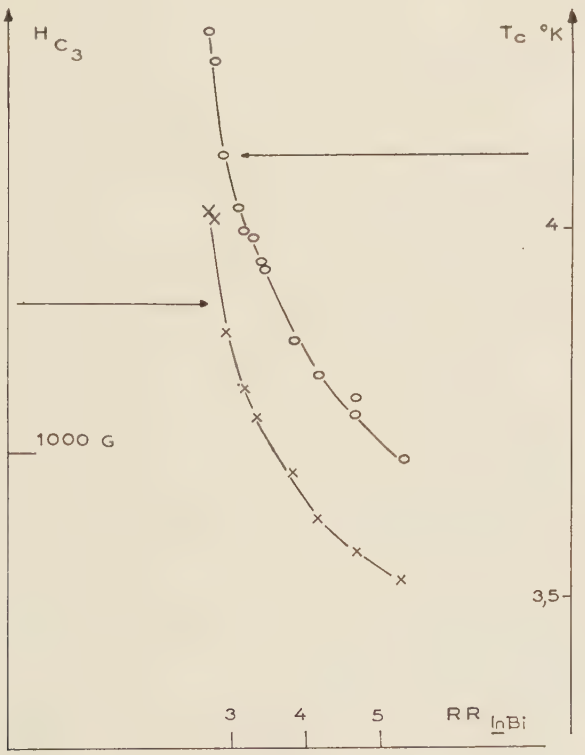
Dans le cas des films les plus épais (pour lesquels l'erreur sur l'épaisseur d'est faible), $\rho_{res.}$ est déterminé directement.

Si l'on veut en tirer le libre parcours moyen l, on peut utiliser les valeurs de ρl pour les matrices de Sn, In, Pb (tableau 1). ($l = 200$ à 500 Å pour les alliages que nous utilisons.) Ce calcul de l implique des hypothèses sur la vitesse des électrons au niveau de Fermi: pour cette raison, nous éviterons d'utiliser l. Par contre, *D est la quantité directement liée à l'expérience aussi bien dans la phase supraconductrice que dans la phase normale.*

4.1.2. *Températures critiques* T_c

On les détermine à partir des transitions résistives des films dans le cas d'alliages **Sn** In et **In** Bi ($T_c < 4{,}2$°K). On prend un faible courant de mesure (pour un film de 1 Ω, par exemple, $I = 50\ \mu$A$\rightarrow j = 5$ A/cm^2) qui ne modifie pratiquement pas la T_c. La T_c des films épais de **Sn** In ne varie pas de façon appréciable dans la gamme de concentration utilisée (4 à 6%) $T_c = 3{,}77 \pm 0{,}01$°K et elle est plus faible que celle des films de Sn pur: $T_{c0} = 3{,}80$°K. En revanche, celle des films d'**In** Bi (voir fig. III.5) croît

Fig. III.5



T_c et champs critiques de films d'**In** Bi épais, caractérisés par la valeur de leur rapport de résistivité R.R $= \dfrac{R\ 300\text{°K}}{R_{\text{résiduel}}}$.

Tableau 1

	T_c(°K)	$\Delta_0 \times 10^3$ (ev)	$\rho_{\text{rés.}}$ $\mu\Omega$ cm†	$H_{c2}(1{,}3°\text{K})_G$	κ_H	κ_G	κ_ρ	D_H (cm²s)	D_ρ (cm²s)
Sn In (6%)	3,77	0,54	3,7	540	1,11	1,04	0,86	45	62
Sn In (5%)	3,77	0,54	2,7	430	0,88	0,8	0,62	67	95
In Bi (2%)	3,97	0,63	3,7	600‡	1,18	1,07	0,90	42	55
In Bi (1%)	3,79		2,9	495	0,94	0,86	0,71	53	73
Pb Bi (5%)§		1,3	4,6	2700	à 4,2°K 2,2	1,90			31

† Les valeurs de l peuvent être obtenues à partir des valeurs de ρl (McDonald 1956): $(\rho l) \times 10^{11}\ \Omega\ \text{cm}^2 = 1{,}07$ (Pb); 1,1 (**Sn**); 1,03 (In).

‡ Pour un alliage **In** Bi 2% at., Kinsel *et al.* 1964 obtiennent: $T_c = 4{,}01°\text{K}$, $H_{c2}(1{,}3°\text{K}) = 610$ G.

§ En utilisant les résultats de Livingston (1963) sur les alliages de Pb on trouve pour $\rho_{\text{rés.}} = 4{,}6\ \mu\Omega\,\text{cm}$, $H_{c2}(4{,}2°\text{K}) \simeq 1500$ G. La valeur expérimentale obtenue est: $H_{c2}(4{,}2°\text{K}) = 1620$ G.

beaucoup avec le taux de Bi : $T_c - T_{c0} \sim 0{,}6°K$ pour un alliage **In** Bi 2%. (Ces résultats sont liés aux caractères respectivement électropositif et électronégatif des solutés par rapport au solvant (Lynton 1964).)

Une mesure directe est difficile pour les alliages de **Pb** Bi 2 à 5% ($T_c \sim 7°K$). Nous avons négligé la différence entre la T_c de l'alliage et celle du Pb pur ($T_{c0} = 7{,}21°K$). L'erreur correspondante est faible : la largeur de la bande interdite de l'alliage ne diffère pratiquement pas de celle du matériau pur en champ nul.)

4.1.3. *Champs critiques*

(*a*) On pourrait en principe les obtenir à partir de mesures résistives sous champ. Mais la largeur des transitions peut être de 5% de H_{c3} en champ parallèle, et de 20% de H_{c2} en champ perpendiculaire. Nous ne les mesurons donc pas par cette méthode. Toutefois, l'étude de la transition résistive a un intérêt pratique : elle sert à orienter les films par rapport au champ magnétique. La résistance des films dans la transition passe par un minimum très aigu en champ parallèle†. Ce minimum permet de définir une orientation à 1/10e de degré près.

Par contre, H_{max} varie très peu autour de l'orientation perpendiculaire (Burger *et al.* 1965 a) : la structure des tourbillons (fig. II.3) est peu affectée par la faible désorientation du champ.

(*b*) La méthode de détermination de H_{max} la plus sûre, pour nous, utilise *l'effet tunnel* : nous caractérisons H_{max} comme le champ auquel la densité d'états (et la caractéristique tunnel) rejoint la valeur à l'état normal. Nous utilisons pour cela la courbe donnant la conductivité différentielle initiale $D(V=0)$ en fonction de H. Un exemple de détermination de H_{c2} et H_{c3} par cette méthode est donné (fig. IV.1) pour un film d'**In** Bi (2%) à 1,26°K. Pour les meilleures jonctions et pour $T < 0{,}7T_c$, la précision relative sur H_{max} est de l'ordre de $\pm 0{,}5\%$‡.

(*c*) Nous avons pu *comparer nos résultats* de H_{c2} avec des mesures sur matériaux massifs. Nous avons utilisé pour cela les valeurs de T_c qui est une fonction sensible de la concentration pour **In** Bi (Kinsel *et al.* 1964) et de résistivité pour **Pb** Bi (Livingston 1963). Un exemple de comparaison est donné au tableau 1 ; l'accord est raisonnable.

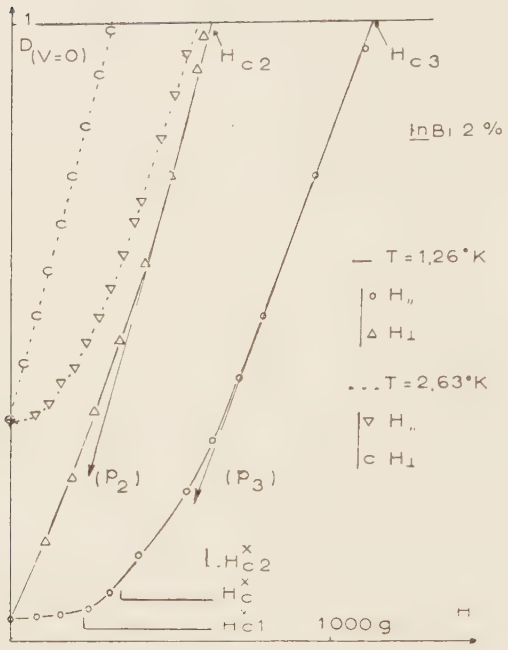
(*d*) Nous avons utilisé les mesures de H_{c2} pour une première vérification de la loi fondamentale donnant le *temps propre de nucléation* $\tau(T)$ en fonction de la température (2.13). La *forme* de la variation de $H_{c2}(T)$ ($= \phi_0/(2\pi D\tau(T))$ mesuré sur un alliage **Sn** In 6% est en accord avec la formule (2.13), comme le montre la fig. II.4.

---

† $H_{max}(\theta)$ a un maximum en un point anguleux, pour $\theta = 0$ (Burger *et al* 1965 b).

‡ Nous avons pu mesurer ainsi la dépendance angulaire de H_{max} au voisinage immédiat de H_{c3} (Burger *et al.* 1965 b).

Fig. IV.1



Conductance différentielle initiale $D(V)=0$ en fonction du champ H (parallèle ou perpendiculaire) appliqué, et détermination des pentes P_2 et P_3, des champs H_{c2} et H_{c3}, à 1,26°K. Nous avons porté les résultats de H_{c1}*, H_c*, à cette température, pour un alliage massif de **In** Bi 2% (Kinsel *et al.* 1964) qui avait même H_{c2}* que le film.

(*e*) La relation (2.12) peut être utilisée à une *mesure du coefficient de diffusion D*. Pour exploiter *quantitativement* la donnée $H_{c2}(T)$, nous utilisons surtout la pente

$$\delta = \left(\frac{dH_{c2}}{dT}\right)_{T=T_c} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4.2)$$

En utilisant la forme limite (2.22), on en déduit une valeur de D:

$$D_H = \frac{4k\phi_0}{\pi^2\hbar\delta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4.3)$$

On peut comparer les valeurs ainsi obtenues aux valeurs D_o obtenues par (4.1) à partir de la résistivité à l'état normal. Nous avons calculé la densité d'états en $\mathrm{erg^{-1}\,cm^{-3}}$ à partir de données expérimentales du coefficient de chaleur spécifique γ ($\mathrm{erg\,cm^{-3}\,deg^{-2}}$):

$$\gamma = \frac{2\pi^2}{3} N_n(0) k_B{}^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4.4)$$

Nous donnons, tableau 1, des déterminations expérimentales de D_H et D_ρ sur divers alliages. Le rapport $D_\rho/D_H \sim 1{,}3$ à $1{,}4$. Nous discuterons ce désaccord dans le paragraphe suivant.

4.1.4. *Paramètre de GL*

(*a*) Nous tirons le paramètre κ de la relation :

$$\kappa_H = \lim_{T \to T_c} \frac{H_{c2}}{\sqrt{2}H_c} = \frac{\delta}{\sqrt{2}\left(\frac{dH_c}{dT}\right)_{T=T_c}}. \qquad (4.5)$$

Nous déterminons directement δ. Par contre, nous ne tirons pas H_c de nos expériences. Nous utilisons le résultat calculé par BCS (Bardeen *et al.* 1957) $((dH_c/dT)_{T=T_c} = -(1{,}82 H_{c0}/T_{c0}))$ en prenant pour H_{c0} et T_{c0} les valeurs du matériau pur.

(*b*) On peut aussi obtenir κ à partir de la formule simplifiée obtenue par Goodman (1962) en utilisant la formule exacte de Gorkov (1960) :

$$\kappa_G = \kappa_0 + 7{,}5 \times 10^3 \rho_{rés.} \gamma^{1/2}. \qquad (4.6)$$

κ_0 est la valeur du paramètre de GL pour le métal pur. La résistivité résiduelle de l'alliage $\rho_{rés.}$ est en Ω-cm.

(*c*) La limite ' sale ' permet de déterminer les propriétés supraconductrices en utilisant les propriétés de transport dans le métal normal. On doit alors avoir $D_H = D_\rho$. On peut dans cette limite obtenir une valeur de κ utilisant la forme de κ_H et la valeur de la pente δ (4.2). On exprime $(dH_c/dT)_{T=T_c}$ à l'aide du coefficient γ (Bardeen *et al.* 1957) :

$$(dH_c/dT)^2_{T=T_c} = 19{,}4\,\gamma.$$

Finalement, κ_H s'écrit :

$$\kappa_H = 7{,}2 \times 10^3 \rho \gamma^{1/2} \left(\frac{D_\rho}{D_H}\right). \qquad (4.7)$$

La valeur de κ valable dans la limite sale est :

$$\kappa_\rho = 7{,}2 \times 10^3 \rho \gamma^{1/2}. \qquad (4.8)$$

Pour les alliages que nous utilisons, cette valeur est inférieure de 15 à 20 % à la valeur κ_G, elle-même plus petite que la valeur calculée par Gorkov (pour un alliage **In** Bi 2 % : $l/\xi_0 \sim 1/10$ et $\kappa_{Gorkov}/\kappa_G = 1{,}04$).

Indépendamment de toute cause d'erreur expérimentale, on peut donc prévoir, en comparant (4.7) et (4.8), un rapport $D_\rho/D_H = 1{,}2$ à $1{,}3 \neq 1$, ce qui indique que nous ne sommes pas encore tout à fait dans la limite ' sale '.

L'utilisation d'alliages à κ plus élevés aurait été intéressante dans cette étude. Mais des alliages tels que **Pb**Tl, particulièrement favorables (pour un alliage **Pb**Tl 50%, $\kappa \sim 7$ (Bon Mardion *et al.* 1965)), sont des alliages à couplage fort auxquels la théorie de de Gennes et Maki ne s'applique pas et nous avons été limités à des alliages de $\kappa \sim 1$ pour lesquels typiquement $l/\xi_0 = 1/10$.

Une cause complémentaire d'erreur pour les alliages **Sn**In et **In**Bi peut être l'effet suivant : les premières couches évaporées du film sont riches en soluté. Le coefficient de réflexion des molécules évaporées peut être différent sur l'alumine de la jonction et sur la sous-couche de SiO. La concentration de l'alliage obtenu serait différente au niveau de la jonction (où l'on mesure D_H) et sur le film témoin (où l'on mesure D_ρ)†. Nous ne pensons pas que cet effet soit très important dans notre cas : les valeurs de champ H_{c3} déterminées par effet tunnel et par les transitions résistives des films isolés sont très voisines.

(*d*) Un ensemble de résultats expérimentaux κ_H, κ_G, et κ_ρ est donné en tableau 1. Les valeurs diffèrent entre elles dans le sens $\kappa_\rho < \kappa_G < \kappa_H$ prévu précédemment. Les valeurs de κ_G sont en accord raisonnable avec celles de κ_H.

(*e*) Nous avons utilisé dans la discussion de nos expériences les valeurs de κ_G et de D_σ obtenues à partir de la même détermination σ. Nous verrons que les résultats de la discussion dépendent peu de ce choix.

4.2. *Expériences d'Effet Tunnel en Champ Magnétique Élevé*

Nous présentons simultanément les résultats, qui sont qualitativement semblables, sur des alliages de **In**Bi et de **Sn**In. Les expériences sur les alliages **Pb**Bi seront discutées à part (§ 4.3.3).

4.2.1. *Forme de la caractéristique tunnel dans le domaine sous-critique*

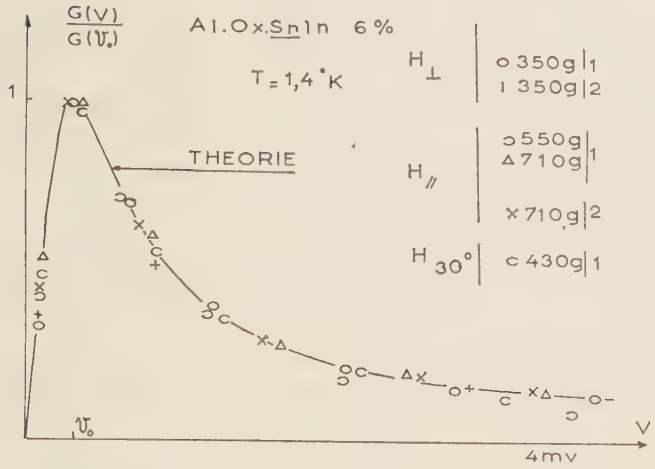
(*a*) Caractéristique normalisée $G(V)$: Nous avons porté sur la fig. IV.2 un ensemble de points prélevés sur des courbes expérimentales $G(V)$ (pour la mesure de $G(V)$, voir § 3) de deux échantillons de **Sn**In 6% à 1,4°K. Les courbes ont été obtenues pour différentes valeurs et orientations ($H_\perp$, $H_\parallel|\theta = 0|$, $H_{30°}$) des champs sous-critiques. Nous avons normalisé ces courbes en $G(V)$ à la valeur de leur maximum : $G(V)/G(V_0) = 1$.

Le résultat obtenu—*qui est le résultat-clé de toute cette étude*—est que, pour toutes ces valeurs et orientations de champs, l'ensemble des points définit une seule courbe. En particulier, l'échelle en tension, qui n'a pas subi de normalisation, reste constante lorsqu'on varie le champ dans le

---

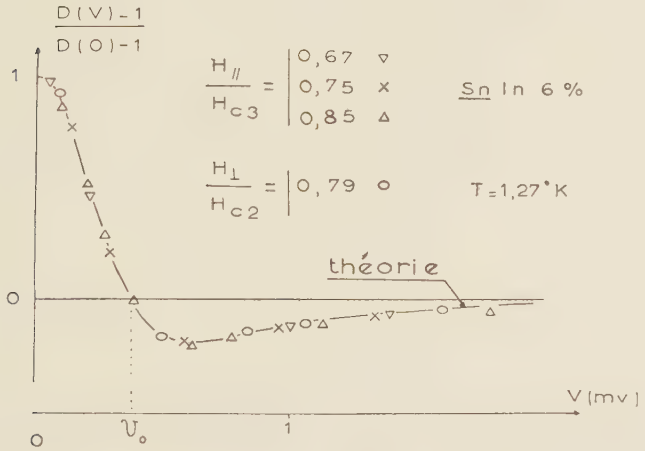
† On rencontre une difficulté analogue (Adkins, communication privée) dans l'étude par effet tunnel Al/I/P de matériaux purs P : les conditions de nucléation différentes de P sur l'alumine de la jonction et sur le reste du substrat peuvent entraîner des valeurs différentes du libre parcours moyen résiduel.

Fig. IV.2



Les points ont été pris sur les courbes expérimentales $G(V)$, normalisées en V_0, de 2 échantillons (1,2) pour diverses valeurs et orientations de champ sous critique H. La forme de $G(V)$ est indépendante de ces paramètres. l'équation de la courbe théorique est donnée en § 4.2.1 *d*.

Fig. IV.3



Courbes de conductance différentielle normalisée, pour différentes valeurs réduites de champ.

domaine sous-critique. Nous avions prévu ce résultat lors de la discussion de la forme de la densité d'états calculée par de Gennes (§ 2.3.3).

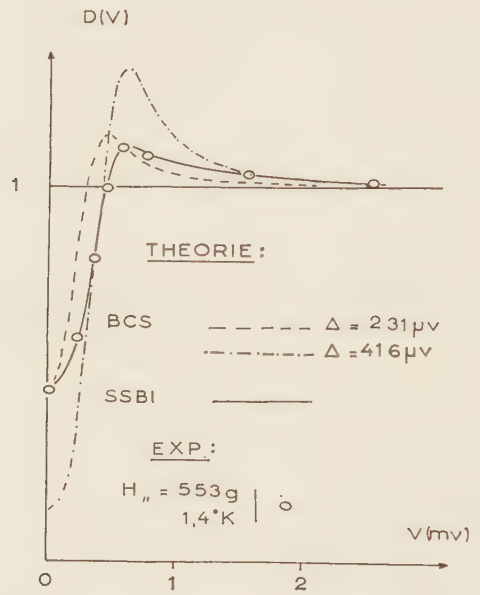
Il est intéressant de le comparer au modèle de 'gap effectif' proposé par certains expérimentateurs (p. ex. Dubeck *et al.* 1964) pour rendre compte de diverses propriétés des alliages supraconducteurs sous champ. On suppose

dans ce modèle que la densité d'états a encore la forme BCS (éqn. (1.20)), l'effet du champ étant seulement de modifier la largeur de la bande interdite. Quand $H \to H_{max}$, où une transition du second ordre prend place, le 'gap effectif' devrait tendre vers zéro et l'échelle en tension des anomalies de la caractéristique $D(V)$ devrait diminuer†. Nos expériences montrent, à basse température, un comportement radicalement différent. On en conclut que ce modèle de 'gap effectif' est incorrect.

(*b*) *Conductivité differentielle* $D(V)$. Cette conclusion apparaît encore plus clairement si on mesure, au lieu de $G(V)$, la conductance différentielle définie en (1.22). On voit sur la fig. IV.3 que, dans un domaine de champ $0{,}7H_{max} < H < H_{max}$‡, l'échelle des tensions et la forme de la courbe de conductance différentielle sont indépendantes du champ.

On peut encore essayer de représenter la forme expérimentale $D(V)$, pour des valeurs données de H et $T(\ll T_c)$, à l'aide du modèle de 'gap

Fig. IV.4



La courbe continue représente la forme théorique de $D(V)$ de SEM pour un alliage **Sn** In 6%. Les courbes en tirets ont été calculées pour 2 valeurs de bande interdite: $\Delta_0 = 231$ μev (qui donnait une valeur $D(V=0)$ en accord avec l'expérience) et $\Delta_0 = 416$ μev (accord pour $D(V=V_0)$). Les caractéristiques ne donnent, en fait, un accord raisonnable avec les courbes expérimentales pour *aucune valeur* de Δ_0, à basse température $T/T_c \ll 1$.

† Elle ne peut néanmoins devenir inférieure à kT (à cause des excitations thermiques). La différences entre les comportements de 'gap effectif' et de SEM n'est claire qu'aux températures réduites faibles où kT est beaucoup plus petit que l'échelle des anomalies en SEM ($\sim kT_c$).

‡ Nous verrons en § 4.2.2 *c* que ce domaine est en accord avec une estimation théorique.

effectif', en ajustant au mieux la valeur de bande interdite Δ_0. Nous montrons sur la fig. IV.4 une telle comparaison pour un film de **Sn** In 6%. Aucune valeur de Δ_0 ne permet d'obtenir un bon accord : ce modèle doit définitivement être rejeté.

Il est intéressant d'étudier le voltage V_0 défini par

$$D(V)=1\dagger. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4.9)$$

Dans le domaine où la forme de $D(V)$ est indépendante du champ, V_0 est constant ; les courbes $D(V)$ se croisent en ce point : Nous avons porté, fig. IV.5, un réseau de courbes expérimentales à $T=1{,}27\,°\text{K}$ pour différentes valeurs du champ H appliqué. Dès $H=630$ G, les courbes $D(V)$ passent par le point fixe $V_0=0{,}41$ mv.

(*c*) *Comparaison détaillée avec la forme de la densité d'états* : On a utilisé les formes théoriques de $G(V)$ et $D(V)$, obtenues en (2.45), dans la comparaison avec les résultats présentés fig. IV.2 et fig. IV.3 :

$$G(V)=\lambda\,\mathrm{Im}\,\psi_2\left(0{,}81+i\frac{V}{0{,}87}\right) \quad (T=1{,}4\,°\text{K, fig. IV.2}),$$

$$D(V)-1=(D(0)-1)\,\mathrm{Re}\,\psi_3\left(0{,}84+i\frac{V}{0{,}67}\right) \quad (T=1{,}27\,°\text{K, fig. IV.3})$$

(V en millivolts).

La constante λ a été choisie pour obtenir l'accord au point V_0. L'accord entre la théorie et les expériences est très satisfaisant. Nous pouvons en conclure que la supraconductivité de ces alliages en champ élevé est *sans bande interdite et de type SEM*.

(*d*) *Variation de l'échelle des tensions avec T.* Nous caractérisons experimentalement l'échelle d'énergie, en SEM, par V_0 (défini en (4.9)). La valeur théorique de $V_0(T)$ est donnée par l'équation implicite

$$\mathrm{Re}\,\psi_3\left(\tfrac{1}{2}+\frac{\hbar}{4\pi k\tau T}+i\frac{eV_0(T)}{2\pi kT}\right)=0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4.10)$$

Nous l'avons calculé par interpolation à partir des tableaux de $\mathrm{Re}\,\psi_3(Z)$. Pour $T=0$,

$$eV_0(0)=\frac{\hbar}{2\tau(0)}=\frac{\Delta_0(0)}{2},$$

en utilisant (2.12). (Les deux paramètres $V_0(T)$ et $1/\tau(T)$ sont donc étroitement liés.)

Nous avons porté la courbe théorique et des déterminations expérimentales de $V_0(T)$ fig. II.4 dans le système de coordonnées réduites,

$$\frac{eV_0}{2\pi kT_c}, \quad \frac{T}{T_c}=t,$$

à l'aide des quelles on peut exprimer (4.10).

---

† Ce point V_0 correspond au maximum de $G(V)$ (voir fig. IV.2).

L'accord obtenu avec les alliages **Sn**In et **In**Bi dans une gamme étendue de températures réduites ($0{,}1 < t < 0{,}95$) est bon†: les mesures de $V_0(T)$, comme celles de $H_{c2}(T)$, permettent de conclure que la loi de variation du temps critique $\tau(T)$ avec la température est bien conforme à l'équation théorique (2.13).

Remarque: $eV_0(T)$ et $\hbar/2\tau(T)$ ne coïncident qu'à $T=0$. Leurs sens de variation sont différents dès $T>0$. Ceci indique combien il faut se mettre en garde, lors de l'interprétation d'expériences d'effet tunnel, de la confusion tentante entre conductance différentielle et densité d'états.

4.2.2. *Influence du champ sur l'amplitude des déviations par rapport à l'état normal*

(*a*) *Loi linéaire en champ*: nous avons établi (fig. IV.2, fig. IV.3) que les courbes $D(V)$ (ou $G(V)$), pour diverses valeurs de champ sous critiques, se déduisaient l'une de l'autre par une affinité orthogonale perpendiculaire à l'axe des V : Nous pouvons donc maintenant suivre l'effet du champ en mesurant $D(V)$ pour V fixé, par exemple pour $V=0$. Sur la fig. IV.1 on voit que la variation de $D_{V=0}(H)$ en dessous de H_{c2} ou de H_{c3} est linéaire. On peut écrire en champ perpendiculaire:

$$D_{V=0}(H,T) = 1 - P_2(T)(H_{c2} - H)$$

$$0{,}5 < \frac{H}{H_{c2}} < 1 \qquad \ldots\ldots\ldots \quad (4.11)$$

et en champ parallèle:

$$D_{V=0}(H,T) = 1 - P_3(T)(H_{c3} - H)$$

$$0{,}6 < \frac{H}{H_{c3}} < 1. \qquad \ldots\ldots\ldots \quad (4.11')$$

Le domaine important de validité de ces relations ne traduit pas celui de SEM. Il est lié à celui de la relation $|\Delta|^2 \propto H_{\max} - H$. (Nous reprendrons la discussion de la variation de $D_V(H)$ pour toutes les valeurs de H en § 4.3.1.)

(*b*) *Détermination du paramètre κ_2 de Maki*: Pour analyser les pentes $P_2(T)$ et $P_3(T)$ (qui sont liées à l'amplitude de la déviation par rapport à la caractéristique normale), nous utilisons:

La forme théorique (2.45) pour la caractéristique $D(V)$: la seule quantité inconnue dans cette formule est le carré du potentiel de paires $|\Delta|^2$ près de la jonction.

Les relations de Maki (2.23), (2.25), expriment $|\Delta|^2$ en fonction de H, T et d'un coefficient sans dimension $\kappa_2(T)$.

† La dispersion des résultats provient notamment de l'incertitude sur la détermination de la résistance à l'état normal, $D(V)=1$ (voir § 3.2.2. *c*).

Tableau 2

Sn In 6% $T_c = 3{,}77°\text{K}$ $\rho_{\text{rés}} = 3{,}7 \pm 0{,}05\ \mu\,\Omega\ \text{cm}$ $\kappa_G = 1{,}03$

On a en utilisant (4.13) et (4.12) $\kappa_2{}^2 - C = 0{,}224 - 10^{-2}\,\dfrac{\psi_3}{T\psi_2}\,\dfrac{1}{P\ (\text{gauss}^{-1})}$

T	$\dfrac{\Delta T}{T}$	t	$\dfrac{\hbar}{4\pi k\tau T}$	$\psi_2\left(\frac{1}{2}+\dfrac{\hbar}{4\pi k\tau T}\right)$	$P(\kappa_2{}^2-C)\times 10^{-2}$	$P\times 10^2(\text{g}^{-1})$	$\kappa_2{}^2-C$	κ_2
1,26°K	2%	0,334	0,34	2,12	0,30	$P_3 = 0{,}21 \pm 0{,}01$	1,43	$1{,}27 \pm 0{,}1$
						$P_2 = 0{,}20 \pm 0{,}01$	1,5	$1{,}41 \pm 0{,}1$
2,29°K	1%	0,608	0,12	3,47	0,24	$P_3 = 0{,}23 \pm 0{,}01$	1,05	$1{,}12 \pm 0{,}06$
						$P_2 = 0{,}22 \pm 0{,}01$	1,04	$1{,}25 \pm 0{,}06$
3,06	0,5%	0,812	0,045	4,25	0,19	$P_3 = 0{,}21 \pm 0{,}01$	0,905	$1{,}05 \pm 0{,}05$
						$P_2 = 0{,}19 \pm 0{,}01$	1	$1{,}22 \pm 0{,}05$
3,45	0,5%	0,914	0,02	4,7	0,16	$P_3 = 0{,}1 \pm 0{,}02$	1,62	$1{,}35 \pm 0{,}08$
						$P_2 = 0{,}2 \pm 0{,}02$	0,80	$1{,}14 \pm 0{,}09$
3,77	0,5%	1	0	4,92				

Nous pouvons ainsi déduire $\kappa_2(T)$ des pentes expérimentales $P_2(T)$ ou $P_3(T)$: En champ parallèle :

$$\kappa_2{}^2 - 0{,}15 = -\frac{0{,}59}{8\sqrt{2}\pi^2}\frac{ec}{\sigma P_3 kT}\frac{\psi_3\left(\frac{1}{2}+\frac{\hbar}{4\pi k\tau T}\right)}{\psi_2\left(\frac{1}{2}+\frac{\hbar}{4\pi k\tau T}\right)}. \quad . \quad . \quad (4.12)$$

En champ perpendiculaire :

$$\kappa_2{}^2 - 0{,}5 = -\frac{1}{17{,}6\,.\,\pi^2}\frac{ec}{\sigma P_2 kT}\frac{\psi_3\left(\frac{1}{2}+\frac{\hbar}{4\pi k\tau T}\right)}{\psi_2\left(\frac{1}{2}+\frac{\hbar}{4\pi k\tau T}\right)}. \quad . \quad . \quad (4.13)$$

Nous obtenons donc à chaque température d'expérience, deux déterminations de κ_2 que nous pouvons comparer entre elles. Nous avons représenté sur le tableau 2 un ensemble de résultats relatifs à un échantillon de **Sn** In (6%) (A).

(1) Erreur sur κ_2. Nous avons indiqué les marges d'erreur sur le tableau. Nous avons supposé une erreur sur la conductivité $|d\sigma/\sigma| = 5\%$. L'erreur sur T est négligeable près de T_c et de l'ordre de 3% à basse température. Elle intervient dans le terme $\psi_3/T\psi_2$. L'erreur sur ce terme reste à toutes temperatures de l'ordre de 4 fois celle sur T. L'erreur sur P_2 et P_3 est de l'ordre de 3% aux basses températures où on mesure ces pentes sur 100 gauss. Elle est de 10% pour $t = 0{,}95$.

Finalement l'erreur relative sur κ_2 est assez faible (typiquement 5%). Ceci est remarquable, compte tenu des sources d'erreur. Mais on mesure en fait $(\kappa_2{}^2 - C)$. Dans le cas où $\kappa_2 \gtrsim 1/\sqrt{2}$, on a ainsi une très grande précision sur la mesure de κ_2 en champ perpendiculaire ($\kappa_2{}^2 - 0{,}5$ très petit).

Remarque : On peut déterminer, en principe, κ_2 à partir du rapport

$$\frac{P_3}{P_2} \simeq \frac{\kappa_2{}^2 - 0{,}5}{\kappa_2{}^2 - 0{,}17}$$

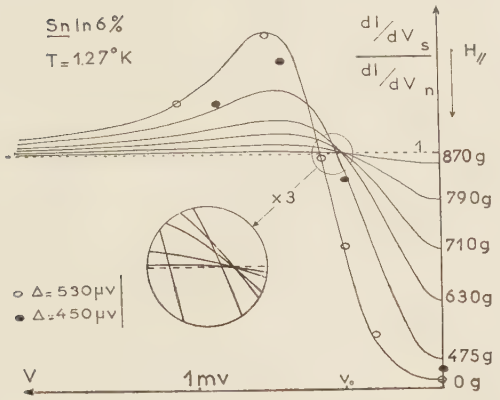
(obtenu à l'aide de (4.9) et (4.10)). Mais cette détermination est imprécise car ce dernier rapport varie moins vite que chacun des membres isolés, pour $\kappa_2 > 0{,}8$ (voir fig. IV.7).

(2) Valeur de κ_2. Nous donnons sur le tableau 2, les déterminations de κ_2 à plusieurs températures†. On remarque :

(*a*) Les valeurs $\kappa_2(T)$ sont de l'ordre de κ_G ce qui veut dire que, indépendemment de toute hypothèse de variation de $\kappa_2(T)$, l'accord quantitatif est raisonnable et même bon près de T_c.

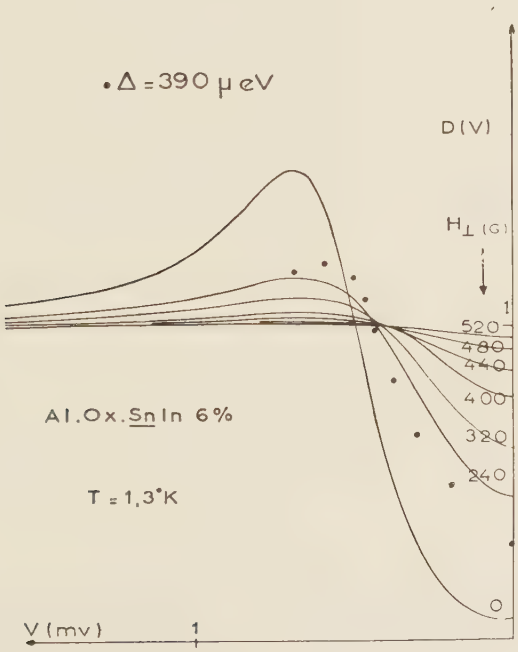
† Dans un article antérieur (Guyon *et al.* 1965), nous avions utilisé les formules (4.12) et (4.13) valables seulement dans le domaine de GL. Celà revenait à remplacer, dans (4.12) et (4.13), $\psi_2\left(\frac{1}{2}+\hbar/4\pi\, k\tau T\right)$ par $\pi^2/2$; on voit sur le tableau 2 que le facteur correctif est important aux basses températures.

Fig. IV.5



Courbes expérimentales $D(V)$ en fonction d'un champ parallèle appliqué $H_{\parallel}$: $H=0$, la courbe est en accord avec les points calculés avec une bande interdite BCS, $\Delta_0=0{,}53$ mev. $H=475$ G ($>H_{c1}$), on a un comportement intermédiaire entre BCS et SEM. A partir de $H=630$ G, on est dans un état de SEM. Remarquons que, à partir de cette valeur, les courbes passent par le même point $V=V_0$.

Fig. IV.6



$D(V)$, pour le même échantillon que IV.5, en champ perpendiculaire $H_{\perp}$: pour $H>440$ G les courbes ont la même forme (SEM) qu'en champ parallèle.

(*b*) L'accord entre les déterminations de $\kappa_2(T)$ en champ perpendiculaire et parallèle est correct.

(*c*) $\kappa_2(T)$ est une fonction décroissante de T. Ce point est en désaccord avec le calcul de Maki (1964a) mais en accord avec les mesures d'aimantation sur des alliages **In** Bi (Kinsel *et al.* 1964, Lynton, communication privée)† : $\kappa_2(T)$ augmente d'environ 25% entre T_c et 0°K. Ce résultat apparaît aussi sur la fig. IV.8 où nous avons porté $\kappa_2(T)/\kappa_G$ pour trois échantillons : A (**Sn** In 6%), B (**Sn** In 5%), C (**In** Bi 2%).

Un calcul récent de Caroli *et al.* (1966) rend compte de ce résultat expérimental. Les points κ_2/κ mesurés sont un peu au-dessus de la courbe calculée (fig. IV.8). Nous ne pensons pas que cette différence ($\sim 5\%$) soit très significative : le calcul de Caroli *et al.* a été fait dans la limite 'sale' qui n'est pas très bonne pour nos alliages. Dans le cas de métaux purs, d'ailleurs, $\kappa_2(T)/\kappa$ varie plus que dans le cas sale (McConville et Serin 1965).

Nous avons utilisé dans cette étude les propriétés de transport mesurées *dans la phase normale* : σ et κ_G. Nous aurions pu utiliser les valeurs de κ_H et de conductivité, obtenue à partir de D_H, qui sont mesurées *dans la phase supraconductrice*. Les valeurs de κ_2 obtenues à partir des pentes P_2 et P_3 et la valeur κ_H sont de l'ordre de 10% plus élevées que celles données sur le tableau 2. Compte tenu de la marge importante d'erreur, les résultats de la fig. IV.8 ne sont pratiquement pas modifiés.

(*c*) *Evaluation du domaine de SEM* : Nous avons vu en § 2.3 que le SEM limite existe dans un domaine de champ défini à l'aide d'une inégalité de la forme $\Delta\tau_\kappa/\hbar < 1$. Nous pouvons utiliser cette relation pour une évaluation théorique de ce domaine : nous remplaçons τ_κ par sa valeur limite pour $H = H_{max}, \tau(T)$. $|\Delta|^2$ est relié à $\Delta H = H_{max} - H$ par les relations (2.23) et (2.25), que nous évaluons à l'aide des valeurs expérimentales σ, T et κ_2 (par P_2 et P_3) données sur le tableau 2.

Prenons par exemple le film de **Sn** In 6% (A), étudié en fonction du champ à 1,26°K, en § 4.2.1 *b*. La condition $\Delta\tau(T)/\hbar = 1$ donne des valeurs limites de H :

en champ parallèle $\Delta H = 220$ G.

en champ perpendiculaire $\Delta H = 200$ G.

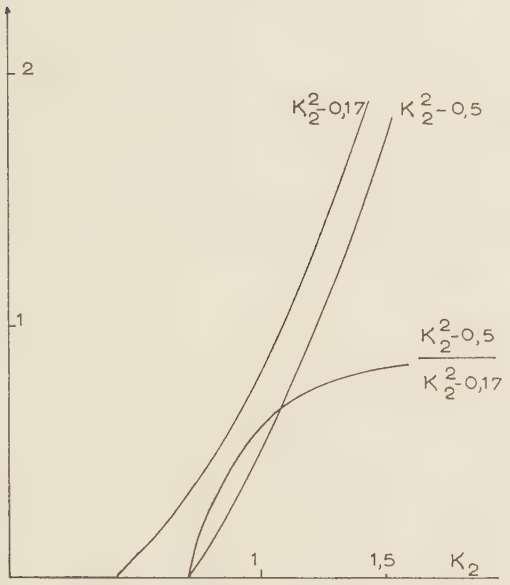
Ces valeurs correspondent assez bien aux domaines expérimentaux de SEM (repérés sur les figs. IV.5 et 6, à l'aide de la condition $V_0 = \text{cste}$). La SEM apparaît dans un domaine de champ très important.

Discussion

En champ perpendiculaire, notre détermination de κ_2 par les mesures d'effet tunnel repose sur une approximation : nous avons supposé que la

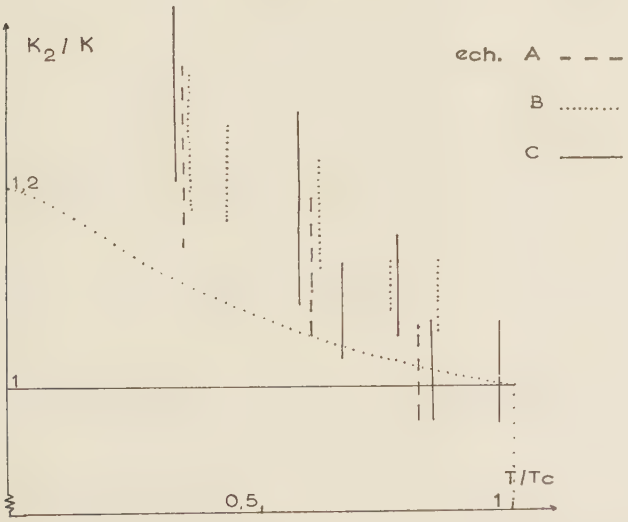
† Ce même comportement est obtenu pour des alliages à couplage fort de **Pb** Tl (Bon Mardion *et al.* 1965).

Fig. IV.7



La détermination de κ_2 à partir de $(\kappa_2{}^2-0,17)$ et $(\kappa_2{}^2-0,5)$ est plus précise, pour $\kappa_2>0,8$, que celle utilisant $(\kappa_2{}^2-0,5)/(\kappa_2{}^2-0,17)$.

Fig. IV.8



Variation de κ_2/κ en fonction de $t=T/T_c$. On a utilisé les valeurs de κ_G et de κ_2 (obtenu à partir de la conductivité mesurée dans la phase normale). On a utilisé une erreur relative de 5% pour κ.

La courbe en pointillé est le résultat du calcul, dans la limite sale, de Caroli *et al.* (1966).

Tableau 3

même échantillon que tableau 2

$d_{\text{mesurée à partir de } \frac{H_\parallel}{H_\perp}} = 1900 \pm 100$ Å

$d_{\text{résistif}} = 1750 \pm 100$ Å

$d_{\text{optique}} = 1900 \pm 100$ Å

En utilisant (4.10), $P_3 = 0,31 \times 10^{-2} \left(\frac{d}{\xi(T)}\right) \frac{\psi_3}{T}$

T	t	$\frac{\hbar}{4\pi k \tau T}$	$\frac{H_\parallel}{H_\perp}$	$\frac{d}{\xi(T)}$	P calculée $\times 10^{-2}$	P exp $\times 10^{-2}$
3,45°K	0,914	0,02	4	0,895	$0,125 \pm 0,01$	$0,1 \pm 0,03$
3,64°K	0,965	0,01	5,7	0,66	$0,09 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,03$

moyenne de $|\Delta|^2$ sur la surface de l'échantillon coïncidait avec la moyenne de $|\Delta|^2$ dans la masse du spécimen. En réalité ces deux moyennes sont un peu différentes car les lignes de champ s'évasent près de la surface (fig. II.1) : ceci entraîne une diminution du $(\Delta)^2$ théorique : Les valeurs de κ_2 calculées sont trop élevées (voir tableau 2).

En champ parallèle le calcul est aussi approché : la courbe $|\Delta(x)|$ doit, en dessous de H_{c3}, s'écarter d'une gaussienne (Fink 1965).

D'autre part les alliages utilisés ne sont pas encore dans la limite 'sale' (les déterminations D_ρ et D_H sont différentes). Néanmoins les conclusions qualitatives (*a*), (*b*), (*c*), sont relativement insensibles à ces diverses corrections.

4.3. *Expériences Complémentaires*

4.3.1. *Effet tunnel pour des champs très inférieurs a* H_{max}

Nous décrivons l'évolution de la supraconductivité à l'aide des courbes de conductivité différentielle en champ parallèle et perpendiculaire (fig. IV.5) et (fig. IV.6) obtenues sur un échantillon de **Sn** In 6% à $T = 1{,}3°K$.

(*a*) *Champ parallèle* : En champ nul la caractéristique $D(V)$ peut être obtenue à partir d'une densité d'états BCS ($\Delta_0 = 530\,\mu ev$). Lorsqu'on applique un champ, Δ_0 décroît légèrement (quelques %). Dans un domaine de champs intermédiaires, la supraconductivité ne peut plus être décrite avec une valeur Δ_0 de bande interdite. (Pour $H_\parallel = 630$ G, la détermination la plus favorable, $\Delta_0 = 0{,}45$ mev, est en désaccord avec la courbe expérimentale). Elle ne peut pas être néanmoins décrite à l'aide de la densité d'états de SEM. Cette forme limite apparaît à partir d'un champ H plus élevé (710 G dans le cas de la fig. IV.5).

Ce comportement en champ peut aussi être décrit à l'aide de courbes $D_{V=0}(H)$ (Tomasch 1964) : la courbe $D(H)$ a une *pente nulle* pour $H = 0$. Elle varie peu jusqu'à une valeur de H qui peut être identifiée avec H_{c1}† pour le film épais ($d = 1{,}3\,\mu$) utilisé fig. IV.1 : le champ est celui où on commence à voir des déviations de la densité d'états par rapport à BCS. (C'est aussi celui où le champ magnétique commence à pénétrer dans l'échantillon.) Aux températures plus élevées, ce changement de domaine est moins net par suite des nombreuses excitations thermiques. Néanmoins la courbe en champ parallèle a toujours une pente nulle à l'origine, tant que $d > \xi(T)$.

(*b*) *Champ perpendiculaire* : Le comportement est alors très différent. Dès les champs faibles, la forme de $D(V)$ (fig. IV.6) est différente de celle prévue par BCS. Ceci se traduit sur les courbes $D_{V=0}(H)$ par une *pente finie* pour $H = 0$ (voir fig. IV.1). Avec ce choix particulier $V = 0$, ces courbes sont pratiquement linéaires sur tout le domaine de champ $0 < H < H_{c2}$ (voir courbe $T = 2{,}63°K$). On peut interpréter ce résultat qualitativement : la conductance différentielle 'mesure' les états

† Nous avons pris les valeurs H_{c1} et H_c obtenues par mesures d'aimantation (Kinsel *et al.* 1964) pour un alliage **In** Bi 2% qui avait même valeur de H_{c2} à 1,3°K.

disponibles à $V=0$, c'est-à-dire au niveau de Fermi. Or le champ magnétique, même faible, pénètre dans le film par suite du fort coéfficient de désaimantation du film en champ perpendiculaire et le film est partagé en domaines supraconducteurs et normaux.

Dans ces derniers existent des excitations normales au niveau de Fermi 'vues' par $D_{V=0}$†. La variation de $D_{V=0}(H)$ est alors à peu près donnée par B/H_{c2}, où B est la moyenne du champ dans l'échantillon ($B=H$).

Remarque 1 : La forme de $D_V(H)$ n'est indépendante du choix de V que dans le domaine sous-critique où les courbes $D(V)$ sont affines. Dans les autres domaines de champ, sa forme dépend du choix de V. En particulier, les courbes $D_V(H_\perp)$—pour une valeur $V\neq 0$—ne sont linéaires que sur un domaine de champ plus restreint (pour $V=2V_0$, ce domaine est typiquement $0{,}70<H/H_{c2}<1$).

4.3.2. *Films 'minces'*

La condition $d<\xi(T)$ définit les films 'minces'. Cette condition est réalisée pour tous les films prés de T_c.

(*a*) L'ensemble des *résultats* expérimentaux de § 4.2.1 reste valable quelle que soit la valeur de $d/\xi(T)$.

L'étude des films au voisinage de T_c suppose d'abord certaines précautions expérimentales : si on ne prend pas soin d'expulser, entre chaque série de mesures, le flux magnétique piégé, le film, même en champ nul, reste dans un état de SEM à cause de ce flux piégé.

Cet effet est mis en évidence (fig. IV.9) pour un film d'**In** Bi 2%.

Courbe 1 : La conductance $D(V)$ de la jonction refroidie à $t=0{,}88$, en l'absence de champ, est donnée par une densité d'états BCS.

Courbes 2 *et* 3 : Pour des champs parallèles suffisamment élevés, on trouve une densité d'états de SEM (nous avons montré l'accord au point V_0).

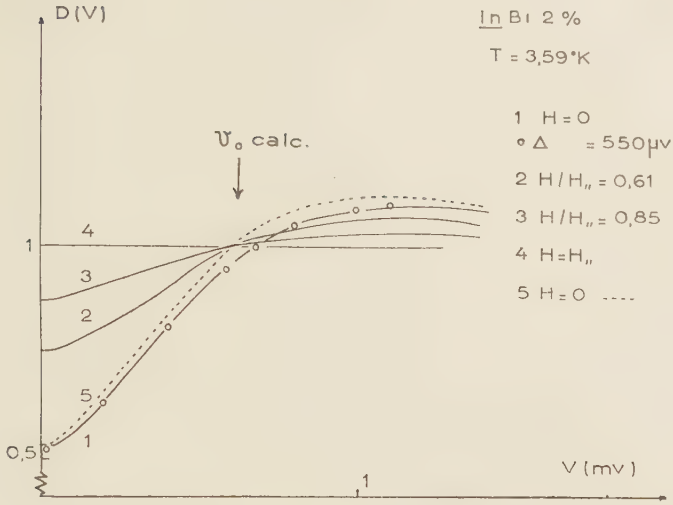
Courbe 5 : Après l'application du champ $H_{max}=H_\parallel$ (*courbe* 4), on retrouve, en champ appliqué nul, une caractéristique $D(V)$ de SEM.

(*b*) La supraconductivité en champ parallèle élevé qui suppose une variation du paramètre d'ordre sur une profondeur $\xi(T)$ à partir des surfaces limites, est fortement modifiée quand $d/\xi(T)<1$. La valeur de ce rapport conditionne directement, dans ce cas, les propriétés des films en champ élevé. En particulier nous pouvons déduire $d/\xi(T)$ du rapport $H_\parallel/H_\perp$, où $H_\parallel$ et $H_\perp$ sont les valeurs de H_{max}, à la température T, pour $\theta=0$ et $\theta=\pi/2$. (Nous ne reviendrons pas sur cette détermination, utilisée ici, que nous avons introduite dans un article précédent (Burger *et al.* 1965 a.)

Au point $t=0{,}914$ du film A (tableau 2), on a $d/\xi(T)=0{,}9$. La valeur de κ_2 calculée en champ parallèle ($\kappa_2=1{,}6$) est alors trop élevée car l'utilisation de la formule (4.9) valable pour un film 'épais', est mauvaise.

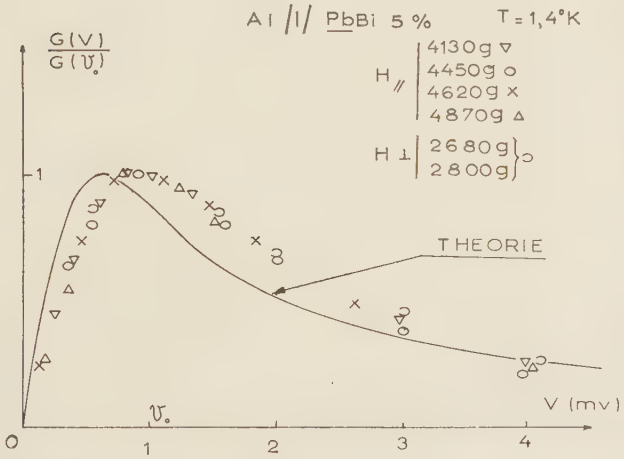
† On peut donc prévoir que l'on se trouve, dès les champs faibles, dans une situation de SSBI.

Fig IV.9



Courbes $D(V)$ à $t=T/T_c=0{,}88$. La courbe 1 a été obtenue avant toute application de champ et est en accord avec une densité d'états BCS. Les courbes 2 et 3 correspondent à un état de SEM ainsi que la courbe 5 obtenue en champ nul après l'application du champ critique parallèle $H_\parallel$ (courbe 4). On a montré seulement l'accord pour la valeur V_0. Remarquer la faible différence, près de T_c, entre les courbes $D(V)$ BCS et SEM.

Fig. IV.10



Courbes $G(V)$ normalisées pour $V=V_0$, pour un alliage **Pb** Bi. La forme des courbes est encore indépendante des valeurs et orientations de champ sous-critique. Le désaccord avec la forme calculée est probablement associé à des effets de couplage fort: pour $V<3$ mv on obtient nu meilleur accord en dilatant la courbe théorique de 15% en V; pour $V>3$ mv, la courbe $G(V)$ est fortement affectée par un effet tunnel assisté par phonons. ($G(V)$ change d'ailleurs de signe pour $V=5$ mv.)

Par contre l'utilisation de la formule (2.10) qui donne la valeur de $|\Delta|^2$ pour des films 'minces' près de T_c est bonne†. On peut alors utiliser directement la valeur du paramètres de GL, et en déduire une valeur calculée de la pente de $D_V(H)$ près de $H_\parallel$:

$$P_3 = -\frac{ec\psi_3\left(\frac{1}{2}+\frac{\hbar}{4\pi k\tau T}\right)}{8\sqrt{3}\pi^4\sigma kT}\left(\frac{d}{\xi(T)}\right)\frac{1}{\kappa^2}. \qquad (4.14)$$

Nous avons donné les résultats mesurés et calculés de P_3 sur le film A, pour deux températures telles que $d/\xi(T)<1$ (tableau 3). L'accord est bon, compte tenu de l'imprécision importante que l'on a alors sur la mesure de la pente P_3. L'expérience montre que, pour $T\to T_c$, P_3 diminue fortement, ce dont rend compte le terme $d/\xi(T)$ de (4.11) qui tend vers 0‡.

Nous obtenons ici une preuve supplémentaire des deux types de comportement de films supraconducteurs en champ parallèle (selon la valeur du rapport $d/\xi(T)$). Cet effet a été montré à Orsay par diverses méthodes (Burger *et al.* 1965 a, b).

4.3.3. *Résultats sur les alliages* **Pb** Bi

Nos premières expériences de SEM (Guyon 1964) dans les alliages 'sales' étaient faites sur **Pb** Bi (5%). Nous montrons sur la fig. IV.10 un ensemble de points expérimentaux de courbes $G(V)$ (normalisées comme en § 4.2). Ici encore *l'échelle en énergie est indépendante de l'orientation et de la valeur du champ sous-critique.*

Nous avons vérifié que la densité d'états a la même forme que celle proposée par de Gennes pour les supraconducteurs à couplage faible (tels que **Sn** In, **In** Bi), mais que la variation de $\tau(T)$ est *différente* de celle donnée par (2.13). On obtient un meilleur accord en prenant $\tau_{exp}(T)=\tau(T)/1{,}15$.

Ceci est vrai à toutes températures : on a porté les valeurs expérimentales de $eV_0/2kT_c$, pour un film d'alliage **Pb** Bi 5%, sur la fig. II.4. Ces valeurs s'extrapolent pour $T=0$ à la valeur $0{,}16\pm0{,}005$. On a donc

$$eV_0(T=0)=\frac{\hbar}{2\tau_0(0)}=\frac{(4\pm0{,}1)kT_c}{4}.$$

Ce résultat est d'ailleurs en accord avec les déterminations expérimentales de Δ_0 dans le cas de **Pb** :

$2\Delta_0=4kT_c$ (au lieu de 3,5 kT_c dans les matériaux à couplage faible). On pourrait simplement décider d'opérer, à toutes températures, un changement d'échelle dans le rapport 4/3,5. Ambegaokar (communication privée) a d'ailleurs montré que, dans le cas des supraconducteurs à couplage

† Pour tous les films utilisés ($d>1000$ Å), $d/\xi(T)$ n'est inférieur à 1 que très près de T_c.

‡ Des expériences récentes sur des films *minces à toutes températures* confirment ces résultats (E. Guyon, F. Meunier, R. S. Thompson, à paraitre). Elles indiquent de plus une variation de $K_2(t)$ dépendante de l'épaisseur.

fort (comme Pb) de bande interdite Δ_{CF}, le rapport $\Delta_{CF}(t)/\Delta_{BCS}(t)$ restait constant à toutes températures.

Néanmoins le calcul detaillé de la caractéristique d'effet tunnel, sous champ, en couplage fort, reste à faire.

Remarque : Une autre complication est due au fait que l'on observe sur Pb un effet tunnel assisté par phonons transverses (Rowell *et al.* 1963) important : ceci entraîne un changement de signe de $G(V)$ pour $V = 5$ mv. Cet effet ne nous intéresse pas directement dans notre étude, mais nous conduit à limiter notre comparaison, pour les alliages de **Pb** Bi, à des valeurs $V < 3$ mv.

4.4. *Conclusions*

(1) Nous avons montré directement l'existence d'un état supraconducteur sans bande interdite dans un cas favorable du point de vue expérimental : celui d'alliages (à impuretés non magnétiques) supraconducteurs soumis à des champs magnétiques élevés. Ces champs magnétiques donnent des forces de directions opposées sur les deux électrons d'une paire de Cooper. Cette perturbation peut être caractérisée par une fréquence $\epsilon_0(H)/\hbar$. Au voisinage du champ limite H_{max} elle équilibre juste le terme $1/\tau(T)$ de croissance naturelle des paires ($\epsilon_0(H_{max}) = \hbar/\tau(T)$). $\tau(T)$ est une fonction universelle de la température que nous avons obtenue expérimentalement de plusieurs façons.

L'amplitude de la déviation entre la caractéristique tunnel dans l'état de SEM, $I_s(V)$, et dans l'état normal, $I_n(V)$, nous a permis de mesurer le ' potentiel de paires ' au voisinage de la jonction. Cette donnée constitue une information intéressante pour les cas que nous avons décrits où l'on rencontre soit des lignes de tourbillons soit des effets de supraconductivité de surface.

Cet état de SEM apparaît dans un domaine de champ important (au moins 20% de H_{max}). Au voisinage de T_c, il peut même subsister en champ nul en présence de flux piégé dans les films.

(2) Notre détermination de la densité d'états par effet tunnel pourra dans doute être utile dans l'avenir pour l'interprétation de nombreuses autres propriétés de matériaux de deuxième espèce en champ magnétique élevé (où le modèle de ' gap effectif ' est incorrect, comme nous l'avons montré), en particulier dans l'étude de : chaleurs spécifiques (Maki 1965), effets dissipatifs : conductivité thermique (Caroli et Cyrot 1965), relaxation nucléaire (Cyrot 1965) impédance de surface, atténuation ultrasonore.

Prenons, par exemple, le cas de la conductivité thermique d'alliages sales près de H_{c2} décrit récemment par Caroli et Cyrot (1965), à l'aide de ce modèle : ces auteurs ont montré que l'on devrait attendre dans le cas SEM un comportement différent de celui d'un ' gap effectif '. Il serait intéressant de développer des mesures précises de conductivité thermique près de H_{c2}.

(3) Notre étude a mis de côté tout le comportement de densité d'états pour des valeurs de champs intermédiaires ; Skalski *et al.* (1964) ont calculé

la densité d'états d'alliages supraconducteurs à impuretés magnétiques pour des concentrations en impuretés $0 < c < c_{cr}$. Ce résultat peut être généralisé à l'étude des supraconducteurs de deuxième espèce pénétrés par des champs magnétiques $0 < H < H_{max}$. Nous pensons les utiliser dans le domaine de champ $H_{c1} < H_{\parallel} < H_{c3}$.

(4) Les mesures d'effet tunnel sont aussi un moyen d'étude des champs (parallèles) de première pénétration (voir fig. IV.1). Cette méthode est d'autant meilleure que la température est plus basse et que κ n'est pas trop élevé : à H_{c1}, le premier tourbillon se trouve à peu près à une distance $\lambda(T)$ de la surface du film et l'effet tunnel 'voit' sur une profondeur $\xi(T)$. L'effet tunnel ne 'verra' donc les excitations présentes dans ce tourbillon que s'il n'y a pas trop d'excitations thermiques et si $\lambda(T)/\xi(T)$ n'est pas trop grand. Nous pensons développer ces expériences à basses températures ($T > 0{,}5$°K).

(5) Seidel (1965) a obtenu récemment des résultats de conductivité thermique de *films superposés* S.N en champ magnétique, qu'il interprète à l'aide d'un modèle de supraconductivité sans bande interdite. Un tel comportement a été prévu par des expériences d'effet tunnel (Woolf 1964) sur des films superposés S.N (normal magnétique). La densité d'états de films superposés S.N (non magnétique) a été calculée récemment (de Gennes et Mauro 1965, Fulde et Maki 1965) : dans certains cas limites, on prévoit une densité d'états de SEM (décrite ici). Nous étudions actuellement ces comportements par effet tunnel (Guyon *et al.* 1966).

Remerciements

Je remercie tout d'abord MM. les Professeurs Friedel, Guinier et Pério qui m'ont accueilli dans le service de Physique des Solides d'Orsay.

Ce travail a été effectué sous la direction de M. le Professeur de Gennes dont les conseils, les encouragements quotidiens, l'amitié m'ont constamment aidé. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude.

Je remercie aussi tout particulièrement A. Martinet, J. Matricon et P. Pincus pour leur collaboration.

De nombreux points ont été discutés avec mes autres amis du groupe de supraconductivité : J. P. Burger, C. Caroli, M. Cyrot, G. Deutscher et J. P. Hurault.

APPENDICE I

Calcul du Potentiel de Paires à la Surface d'un Film 'Épais en Champ Parallèle dans les Conditions de GL.

Pour $d \gg \xi(T)$, on peut considérer les deux faces séparément et résoudre le problème pour un supraconducteur infini occupant le demi-espace $x > 0$. Le champ H est dirigé suivant Oz (fig. II.2).

(*a*) Calcul de $H_{max} = H_{c3}$: Dans la jauge $A_x = A_z = 0, A_y = H_{c3}x$, l'équation de GL linéarisée s'écrit :

$$-\frac{d^2g}{dx^2} + \left(\frac{2\pi H_{c3}}{\phi_0}\right)^2 (x - x_0)^2 g = \frac{g}{\xi(T)^2} . \quad . \quad . \quad . \quad (A\,1)$$

Elle a la forme d'une équation de Schrödinger pour un oscillateur harmonique centré en x_0. On a mis ψ sous la forme :

$$\psi = \exp(iky) g(x). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (A\,2)$$

Le centre de symétrie du potentiel, x_0, est donné par

$$x_0 = \frac{k\phi_0}{2\pi H_{c3}} . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (A\,3)$$

On prend comme fonction d'essai (Kittel, communication privée) une gaussienne centrée sur la surface libre ($x = 0$) :

$$g(x) = \psi(0) \exp[-x^2/2\xi(T)^2]. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (A\,4)$$

Cette fonction satisfait à la condition aux limites (1.4) qui s'écrit

$$\frac{dg}{dx} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (A\,5)$$

Le calcul variational donne $x_0 = 0{,}57\,\xi(T)$ et $H_{c3} = 1{,}67\,H_{c2}$ (Guyon *et al.* 1965). (Les valeurs exactes sont $x_0 = 0{,}59\,\xi(T)$ et $H_{c3} = 1{,}69\,H_{c2}$ (Saint-James et de Gennes 1963).) Le choix de cette fonction est donc assez bon.

(*b*) Etude pour H légèrement inférieur à H_{c3} : nous supposons que $g(x)$ garde la forme (A 4). Nous calculons l'amplitude du paramètre d'ordre par une méthode analogue à celle d'Abrikosov pour un matériau massif (Abrikosov 1957).

Le potentiel vecteur dû à H est

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_0 + \mathbf{A}_1. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (A\,6)$$

$\mathbf{A}_0$ est le potentiel vecteur à H_{c3}, qui représente un champ uniforme ; $\mathbf{A}_1$ est la partie du potentiel vecteur qui vient de ce que :

(1) le champ appliqué H est inférieur à H_{c3} ;

(2) il existe des supercourants $\mathbf{j}_0$. Le champ $\mathbf{h}_s$, dû à $\mathbf{j}_0$, est donné par

$$\mathbf{rot}\,\mathbf{h}_s = \frac{4\pi}{c}\mathbf{j}_0 = \frac{4\pi e}{mc}\left[\psi^*\left(-i\hbar\nabla - \frac{2e\mathbf{A}_0}{c}\right)\psi + \text{c.c.}\right] . \quad (A\,7)$$

On a :

$$\mathbf{h}_1 = \mathbf{H} - \mathbf{H}_{c3} + \mathbf{h}_s. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (A\,8)$$

avec

$$\mathbf{rot}\,\mathbf{A}_1 = \mathbf{h}_1. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (A\,9)$$

L'équation (1.2) s'écrit (de Gennes 1962) en gardant les termes du premier ordre en $\mathbf{A}_1$ et en utilisant (A 1) :

$$\beta \int |\psi|^4 dx - \frac{1}{4\pi} \int \mathbf{h}_1 \mathbf{h}_s \, dx = 0,$$

$$\beta \int |\psi|^4 dx + \frac{1}{4\pi} (H_{c3} - H) \int h_s \, dx - \frac{1}{4\pi} \int h_s^2 \, dx = 0. \qquad \text{(A 10)}$$

Les supercourants sont donnés par (A 7) (voir fig. II.2) :

$$j_{0x} = \frac{e}{m} \left(\psi^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi + \text{c.c.} \right) = 0, \quad j_{0z} = 0,$$

$$j_{0y} = \frac{e}{m} \left(\psi^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} - \frac{2eH_{c3}x}{c} \right) \exp(iky) + \text{c.c.} \right)$$

$$= \frac{4e^2 H_{c3}}{mc} \left(\frac{k\phi_0}{2\pi H_{c2}} - x \right) g^2(x). \qquad \text{(A 11)}$$

Nous remplaçons $k\phi_0/2\pi H_{c3}$ par la valeur exacte calculée $x_0 = 0{,}59\,\xi(T)$. En utilisant (A 7), nous avons :

$$-\frac{dh_s}{dx} = \frac{4\pi}{c} j_{0y}.$$

D'où

$$h_s(x) = \frac{4\pi}{c} \int_x^\infty j_0(x')\,dx' = \frac{16\pi e^2}{mc^2} H_{c3} \psi^2(0) \left[x_0 \xi \sqrt{\pi}\, \text{erf}\left(\frac{x}{\xi}\right) - \frac{\xi^2}{2} \exp(-x^2/\xi^2) \right]. \qquad \text{(A 12)}$$

L'intégrale sur le champ h_s est donnée par le premier moment de la densité de courant :

$$\int_0^\infty h_s(x)\,dx = \frac{4\pi}{c} \int_0^\infty x j_0(x)\,dx = \frac{16\pi e^2}{mc^2} H_{c3} \psi^2(0) \left[x_0 \frac{\xi^2}{2} - \frac{\xi^3}{4} \sqrt{\pi} \right]. \qquad \text{(A 13)}$$

Nous avons calculé numériquement l'intégrale du carré du champ à partir de (A 12) :

$$\int_0^\infty h_s^2(x)\,dx = \left(\frac{16\pi e^2 H \psi^2(0)}{mc^2} \right)^2 1{,}02 \times 10^{-3} \xi^4. \qquad \text{(A 14)}$$

On reporte (A 13) et (A 14) dans (A 10) et l'on exprime $H_{c3} - 1{,}69\,H_{c2}$ et β à l'aide des relations (2.2) et (1.10). On trouve :

$$\psi^2(0) = \frac{mc}{e\hbar} \frac{\sqrt{2}}{8\pi^{3/2}} \frac{H_{c3} - H}{\kappa^2 - 0{,}15}.$$

D'où, en utilisant (1.25):

$$\Delta^2(0) = \frac{0{,}8}{\pi^2}\frac{ec}{\sigma}kT_c\frac{H_{c3}-H}{\kappa_2{}^2-0{,}15}. \qquad \text{(A 15)}$$

APPENDICE II

Cas d'un Film 'Mince' en Champ Parallèle

Le film d'épaisseur $d<\xi(T)$ est limité par les plans $x=\pm d/2$. On ne peut plus considérer séparément les deux faces: le paramètre d'ordre varie peu dans l'épaisseur du spécimen.

(1) Calcul de $H_{\max}$: il est facile de calculer (pour $H<H_{\max}$), en supposant $|\psi|$ constant dans l'espace mais pouvant dépendre de H, le champ et les supercourants dans l'échantillon, d'où l'énergie libre. Si l'on minimise celle-ci par rapport à $|\psi|$ (de Gennes 1962), on trouve la condition d'équilibre:

$$H^2 = H_c{}^2 4f^2(1-f^2)\frac{ch^2\dfrac{\epsilon f}{2}}{\dfrac{sh\epsilon f}{\epsilon f}-1}, \qquad \text{(A 16)}$$

avec

$$\epsilon = \frac{d}{\lambda(T)} \qquad \text{(A 17)}$$

et

$$f = \frac{\psi}{\psi_0}$$

(où ψ_0 est la valeur en champ nul (1.7)).

A la transition $f=0$, on tire de (A 16):

$$H_{\max} = H_{\parallel} = \frac{\sqrt{24}}{\epsilon}H_c = \sqrt{12}\frac{\phi_0}{2\pi d\xi(T)}. \qquad \text{(A 18)}$$

(2) $H<H_{\max}$: Nous nous intéressons au domaine $\epsilon f \ll \epsilon < 1$. On peut développer (A 16) en puissance de ϵf:

$$H^2 \sim H_c{}^2\frac{24}{\epsilon^2}\left(1-f^2+\frac{\epsilon^2 f^2}{5}\right).$$

D'où

$$\frac{H^2-H_{\parallel}{}^2}{H_{\parallel}{}^2} = \left(\frac{\epsilon^2}{5}-1\right)\left(\frac{\psi}{\psi_0}\right)^2$$

et

$$|\psi|^2 \sim \frac{2(H_{\parallel}-H)}{H_{\parallel}}\frac{5}{5-\epsilon^2}|\psi_0|^2.$$

Pour les matériaux de première espèce, la transition en champ parallèle normal-supraconducteur n'est du 2ème ordre que si $\epsilon < \sqrt{5}$ (Douglass 1961 a, b). Pour les films 'minces' de deuxième espèce étudiés ici, cette condition est automatiquement vérifiée.

En utilisant (A 18), (1.10) et (1.12), $|\psi|^2$ s'écrit :

$$|\psi|^2 = \frac{H_{\parallel} - H}{2\sqrt{(6\pi)}} \frac{\epsilon}{\beta^{1/2}} = \frac{H_{\parallel} - H}{8\pi\sqrt{3}} \left(\frac{mc}{e\hbar}\right) \frac{\epsilon}{\kappa}.$$

D'où

$$|\Delta|^2 = \frac{eckT_c}{\sqrt{3\pi^2\sigma}} \left(\frac{d}{\xi(T)}\right) \frac{H_{\parallel} - H}{\kappa^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{(A 19)}$$

Bibliographie

Abrikosov, A. A., 1957, *J. Phys. Chem. Solids*, **2,** 199.

Abrikosov, A. A., et Gorkov, L. P., 1961, *Soviet Phys. JETP*, **12,** 1243.

Anderson, P. W., 1959, *J. Phys. Chem. Solids*, **11,** 26.

Bardeen, J., 1961, *Phys. Rev. Letters*, **6,** 57; 1962, *Ibid.*, **9,** 147.

Bardeen, J., Cooper, L. N., et Schrieffer, J. R., 1957, *Phys. Rev.*, **108,** 1175.

Bermon, S., 1964, Technical Report No. 1, University of Illinois, March.

Bogoliubov, N. N., 1958, *Nuovo Cim.*, **7,** 794.

Bogoliubov, N. N., Tolmacef, V. V., et Shirkov, D. V., 1959, *A New Method in the Theory of Superconductivity* (New York: Consultants Bureau).

Bon Mardion, G., Goodman, B. B., et Lacaze, A., 1965, *J. Phys. Chem. Solids*, **26,** 1143.

Burger, J. P., Deutscher, G., Guyon, E., et Martinet, A., 1965 a, *Phys. Rev.* A, **137,** 853; 1965 b, *Phys. Letters*, **16,** 220; 1965 c, *Ibid.*, **17,** 180.

Caroli, C., et Cyrot, M., 1965, *Phys. Mat. Cond.*, **4,** 285.

Caroli, C., Cyrot, M., et de Gennes, P. G., 1966, *Solid State Communications*, **4,** 17.

Caroli, C., de Gennes, P. G., et Matricon, J., 1963, *Phys. Mat. Cond.*, **1,** 176.

Cohen, M. H., Falicov, L. M., et Phillips, J. C., 1962, *Phys. Rev. Letters*, **8,** 316.

Condon, E. U., 1929, *Phys. Rev.*, **33,** 127.

Cooper, L. N., 1956, *Phys. Rev.*, **104,** 1189.

Cyrot, M., 1966, *J. Phys.*, **27,** 283.

Deutscher, G., et Burger, J. P., 1965, *J. Phys. théor. appl.* A, **26,** 177.

Douglass, D. H., 1961 a, *Phys. Rev. Letters*, **6,** 346; 1961 b, *Ibid.*, **7,** 14.

Dubeck, L., Lindenfield, P., Lynton, E. A., et Rohrer, H., 1964, *Rev. mod. Phys.*, **36,** 110.

Eley, D. D., et Wilkinson, P. R., 1959, *Structure and Properties of Thin Films* (Wiley & Sons), p. 508.

Ermtage, P., et Tantraporn, W., 1962, *Phys. Rev. Letters*, **8,** 267.

Esaki, L., 1958, *Phys. Rev.*, **109,** 603.

Esaki, L., et Stiles, P. J., 1965, *Phys. Rev. Letters*, **15,** 152.

Fink, H. J., 1965, *Phys. Rev. Letters*, **14,** 309, 853.

Fisher, J. C., et Giaever, I., 1961, *J. appl. Phys.*, **32,** 171.

Fowler, R., et Nordheim, L., 1929, *Proc. roy. Soc.* A, **119,** 173.

Frenkel, J., 1930, *Phys. Rev.*, **36,** 1604.

Fulde, P., et Maki, K., 1965, *Phys. Rev. Letters*, **15,** 675.

Gaudefroy, A., Guyon, E., Martinet, A., et Sanchez, J., 1966, *J. Phys. théor. appl.*, **1,** 18.

de Gennes, P. G., 1964 a, *Phys. Mat. Cond.*, **3,** 79; 1964 b, *Rev. mod. Phys.*, **36,** 225; 1962, *Métaux et alliages supraconducteurs* T4 (cours Orsay).

DE GENNES, P. G., et MAURO, S., 1965, *Solid State Communications*, **3**, 381.
DE GENNES, P. G., et SAINT JAMES, D., 1963, *Phys. Letters*, **4**, 151.
DE GENNES, P. G., et SARMA, G., 1963, *J. appl. Phys.*, **34**, 1380.
DE GENNES, P. G., et TINKHAM, M., 1964, *Physique*, **1**, 107; 1966, *Superconductivity of Metals and Alloys* (Benjamin).
GIAEVER, I., 1960, *Phys. Rev. Letters*, **5**, 147, 464; 1961, *Phys. Rev.*, **122**, 1101.
GINZBURG, V. L., et LANDAU, L. D., 1950, *J. exp. theor. Phys.*, **20**, 1064.
GOLDSTEIN, Y., 1964, *Phys. Letters*, **12**, 169.
GOODMAN, B. B., 1962, *IBM J. Res. Develop.*, **6**, 63.
GORKOV, L. P., 1959, *Soviet Phys. JETP*, **9**, 1364; 1960, *Ibid.*, **10**, 998.
GORTER, C. J., VAN BEELEN, H., et DE BRUYN OUBOTER, R., 1964, *Phys. Letters*, **8**, 13.
GUYON, E., 1964, *Communication à la IXth Low Temperature Conference, Columbus, et proceeding de la conférence*, p. 556.
GUYON, E., MARTINET, A., MATRICON, J., et PINCUS, P., 1965, *Phys. Rev.* A, **138**, 746.
GUYON, E., MARTINET, A., MAURO, S., et MEUNIER, F., 1966, *Phys. Mat. Cond.*, **4**, 123.
HOLLAND, L., 1961, *Vacuum Deposition of Thin Films* (Chapman Hall), pp. 110, 185.
HOLM, R., et MEISSNER, W., 1932, *Z. Phys.*, **74**, 715.
JOSEPHSON, B. D., 1962, *Phys. Letters*, **1**, 251.
KINSEL, T., LYNTON, E. A., et SERIN, B., 1964, *Rev. mod. Phys.*, **36**, 105.
KLEINER, W. H., ROTH, L. M., et AUTHER, S. H., 1964, *Phys. Rev.* A, **133**, 1226.
KONDO, J., 1964, *Progr. theor. Phys.*, **32**, 37.
JONES, H., et ZENER, C., 1934, *Proc. roy. Soc.* A, **145**, 523.
LIVINGSTONE, J. D., 1963, *Phys. Rev.*, **129**, 1943.
LYNTON, E. A., 1964, *La Supraconductivité* (Dunod), p. 170.
MCCONVILLE, T., et SERIN, B., 1965, *Phys. Rev.* A, **140**, 1169.
MCDONALD, D. K. C., 1956, *Handbuch der Physik* (Springer-Verlag), p. 188.
MAKI, K., 1964 a, *Physics*, **1**, 21; 1964 b, *Progr. theor. Phys.*, **31**, 731; 1965, *Phys. Rev.* A, **139**, 702.
MARTINET, A., 1966, Thèse, Orsay.
MATRICON, J., 1964, *Phys. Letters*, **9**, 289.
MILES, J. L., et MCMAHON, H. O., 1961, *J. appl. Phys.*, **32**, 1176.
MILES, J. L., et SMITH, P. H., 1963, *J. electrochem. Soc.*, 1240.
NEWHOUSE, V. L., 1964, *Applied Superconductivity* (Wiley & Sons), pp. 121, 140.
OPPENHEIMER, J. M., 1928, *Proc. nat. Acad. Sci. Wash.*, **14**, 363.
PIPPARD, A. B., 1953, *Proc. roy. Soc.* A, **216**, 547.
PRANGE, R. E., 1963, *Phys. Rev.*, **131**, 1083.
REIF, W., et WOOLF, M. A., 1964, *Rev. mod. Phys.*, **36**, 238.
ROWELL, J. M., ANDERSON, P. W., et THOMAS, D. E., 1963, *Phys. Rev. Letters*, **10**, 334.
ROWELL, J. M., et CHYNOWETH, A. C., 1962, *Bull. Amer. phys. Soc.*, **7**, 472.
ROWELL, J. M., CHYNOWETH, A. C., et PHILLIPS, J. C., 1962, *Phys. Rev. Letters*, **9**, 59.
SAINT-JAMES, D., 1965, *Phys. Letters*, **16**, 218.
SAINT-JAMES, D., et DE GENNES, P. G., 1963, *Phys. Letters*, **7**, 306.
SCHRIEFFER, J. R., 1964, *Theory of Superconductivity* (W. A. Benjamin), pp. 78, 87.
SEIDEL, T. E., 1965, Rapport, Stevens Institute of Technology, Hoboken, N. J., Juin.
SHAPIRO, S., SMITH, P. H., NICOL, J., MILES, J. L., et STRONG, P. F., 1962, *IBM J. Res. Develop.*, **6**, 34.

Skalski, S., Betbeder Matibet, O., et Weiss, P. R., 1964, *Phys. Rev.* A, **136,** 1500.
Suhl, H., 1961, *Bull. Amer. phys. Soc.*, **6,** 119.
Taylor, B. N., 1963, Thesis, University of Pennsylvania.
Tomasch, W. J., 1964, *Phys. Letters*, **9,** 104; 1965, *Phys. Rev.* A, **139,** 746.
Toxen, A. M., 1961, *Phys. Rev.*, **123,** 442.
Valatin, J., 1958, *Nuovo Cim.*, **7,** 843.
Van Gurp, G. J., 1963, *Phys. Letters*, **5,** 303.
Woolf, M. A., 1964, Thesis, University of California.
Zavaritskii, N. V., 1962, *Soviet Phys. JETP*, **14,** 470.
Zimmermann, J. E., et Silver, A. H., 1964, *Phys. Letters*, **10,** 4.